

Università degli Studi di Padova



Dipartimento di Fisica e Astronomia "Galileo Galilei"

Corso di Laurea in Fisica

**APPUNTI DEL CORSO
"ISTITUZIONI DI FISICA TEORICA"**

DI

LEONARDO PACCIANI MORI

Anno accademico 2014-2015

Questo materiale è rilasciato sotto la licenza *Creative Commons Attribuzione - Non commerciale - Condividi allo stesso modo 4.0 Internazionale*



Ciò significa che questo materiale può essere liberamente modificato e ridistribuito, a patto di citare la fonte, rilasciarlo sempre sotto questa licenza e di non usarlo per scopi commerciali.

Febbraio 2015

Introduzione

Questo documento è la trascrizione dei miei appunti del corso *Istituzioni di fisica teorica*, tenuto dai professori Ferruccio Feruglio e Attilio Stella nel terzo anno del Corso di Laurea in Fisica presso il dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei” dell’Università degli Studi di Padova nell’anno accademico 2014-2015.

Come tale, non è un documento con molte pretese di completezza o di forma. Solo per fare un esempio, per non perdere troppo tempo e energie ho disegnato a mano le figure presenti nel documento. Date le mie *limitatissime* capacità grafiche, molte non sono venute un granché; spero solo che siano perlomeno comprensibili. In molte parti, poi, gli appunti sono incompleti. Spero di riuscire a rimediare a queste mancanze in futuro.

Ho deciso di rilasciare questi appunti insieme al loro codice sorgente \LaTeX , di modo che chiunque possa eventualmente modificarli a seconda delle proprie esigenze. Il materiale (compresi gli appunti di altri corsi) si trova tutto sul sito leonardo.pm/teaching.

La licenza sotto la quale questo documento è rilasciato è la *Creative Commons Attribuzione - Non commerciale - Condividi allo stesso modo 4.0 Internazionale*. In sintesi, ciò significa che questo documento (incluso il suo codice sorgente) può essere modificato e ridistribuito liberamente, a condizione che sia sempre citata la fonte del documento originale, che sia rilasciato sempre sotto questa licenza e che non venga utilizzato per scopi commerciali o di lucro.

Non è escluso che ci possano essere degli errori, qua e là, anche se ho cercato di essere il più meticoloso possibile nel scovarli. In caso, mi scuso anticipatamente.

Ringrazio anche tutti coloro che mi hanno aiutato a correggere questo documento segnalandomi errori e sviste.

*Padova, Febbraio 2015
Leonardo Pacciani Mori*

Indice

I	Meccanica quantistica	2
1	Introduzione	4
1.1	Cenni storici	4
1.2	Richiami matematici	12
1.2.1	Spazi hilbertiani	12
1.2.2	Operatori lineari su spazi hilbertiani a dimensione finita	15
1.2.3	Operatori lineari su spazi hilbertiani a dimensione infinita	21
2	La meccanica quantistica	26
2.1	Stati e grandezze fisiche	26
2.1.1	Introduzione	26
2.1.2	Spettro e distribuzione statistica di una grandezza fisica	26
2.1.3	Valor medio e fluttuazione	27
2.1.4	Descrizione matematica degli stati e assiomi della meccanica quantistica	28
2.1.5	La posizione	29
2.1.6	L'impulso	30
2.1.7	Il principio di indeterminazione	32
2.1.8	Esercizi	34
2.2	Evoluzione temporale causale	37
2.2.1	La conservazione locale della probabilità	39
2.2.2	L'operatore di evoluzione temporale	40
2.2.3	Buca infinita di potenziale	43
2.3	Sistemi unidimensionali	48
2.3.1	Potenziale costante a tratti	48
2.3.2	Gradino di potenziale	50
2.3.3	Coefficienti di riflessione e trasmissione	53
2.3.4	Buca finita di potenziale	58
2.4	Teoria della misura	61
2.4.1	La misura in meccanica quantistica	61
2.4.2	Misure di prima specie	62
2.5	Sistemi a più particelle, particelle identiche	72
2.5.1	Sistemi a più particelle	72
2.5.2	Particelle identiche	73
2.6	Oscillatore armonico unidimensionale	75
2.6.1	Operatore di traslazione	80
2.7	Il momento angolare	83
2.7.1	Spin $1/2$	86
2.7.2	Particella in campo magnetico costante uniforme	89
2.7.3	Esperimento di Stern-Gerlach	92
2.7.4	Le armoniche sferiche	93
2.8	Potenziale centrale	95
2.9	Composizione dei momenti angolari	99
2.10	Esercizi vari	101

2.10.1	Buca infinita di potenziale non simmetrica	101
II	Meccanica statistica	104
3	Introduzione	106
3.1	Presentazione iniziale	106
3.2	Piccolissimo excursus storico	107
3.2.1	La legge di Boyle secondo Bernoulli	107
3.2.2	La distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann	108
3.2.3	Grandezze microscopiche e macroscopiche	113
3.2.4	Irreversibilità macroscopica e reversibilità microscopica	115
4	La meccanica statistica classica	116
4.1	Introduzione	116
4.2	L' <i>ensemble</i> microcanonico	116
4.2.1	Il <i>postulato di equiprobabilità a priori</i> e la <i>media di ensemble</i>	117
4.2.2	L'entropia	117
4.2.3	La termodinamica di un sistema isolato	121
4.2.4	Il gas ideale microcanonico	122
4.3	L' <i>ensemble</i> canonico	125
4.3.1	L'energia libera di Helmholtz	125
4.3.2	La densità canonica	126
4.3.3	La funzione di partizione	128
4.3.4	Fluttuazioni di energia	129
4.3.5	Il gas ideale canonico	130
4.3.6	Il teorema di equipartizione	131
4.4	L' <i>ensemble</i> grancanonico	131
4.4.1	La densità grancanonica	131
4.4.2	Termodinamica e ensemble grancanonico	133
4.4.3	Il potenziale chimico	133
4.4.4	Il gas ideale grancanonico	134
4.4.5	Fluttuazioni nel grancanonico ed equivalenza col canonico	134
4.4.6	Gas sottoposto a potenziali specifici	135
5	La meccanica statistica quantistica	138
5.1	Introduzione	138
5.2	Ensemble microcanonico	139
5.3	Sistemi di particelle identiche: fermioni e bosoni	141
5.3.1	Due particelle identiche; fermioni e bosoni	141
5.3.2	N particelle identiche	143
5.4	L' <i>operatore densità</i> e gli ensembles canonico e grancanonico	144
5.5	I gas ideali quantistici	145
5.5.1	La distribuzione più probabile	145
5.6	Ensemble canonico e grancanonico per sistemi di fermioni e bosoni	147
5.7	La condensazione di bosoni	152

Parte I

Meccanica quantistica

Informazioni sul corso

DOCENTE: FERRUCCIO FERUGLIO

SITO WEB: <http://www.pd.infn.it/~feruglio>

Programma

Il programma del corso è il seguente:

- Cenni storici
- Ripasso matematico (spazi di Hilbert e operatori definiti su di essi)
- Definizione di *stato* di un sistema e di *osservabile*
- Evoluzione temporale di un sistema isolato (equazione di Schroedinger, e generalizzazione)
- Teoria della misura
- Applicazioni (studio di vari sistemi):
 - Sistemi a una e a n particelle (collegamento con meccanica statistica)
 - Sistemi unidimensionali (con vari potenziali)
 - Sistemi a due stati
 - Momento angolare (orbitale e intrinseco)
 - Sistemi con potenziale centrale
 - Atomo di idrogeno

Materiale

Sul sito web si trovano le dispense, che coprono il corso dalla definizione di stato alla teoria della misura. Gli altri argomenti (le applicazioni) si trovano su un qualunque testo di meccanica quantistica. Comunque, spesso ci riferiremo a “Quantum Mechanics” di Cohen-Tannoudji (vol 1), o “Introduzione alla meccanica quantistica”, di Griffiths.

Esame

Durante il corso ci saranno due compiti (indicativamente a metà dicembre e a fine corso), che esonerano dalla parte orale (che può comunque essere sostenuta come integrazione). Se invece si sostiene l'esame durante gli appelli ufficiali si devono fare sia la parte scritta che quella orale. Il voto finale è la media delle due parti. Lo scritto vale un anno, e all'esame si possono portare sia appunti che libro.

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Cenni storici

La meccanica quantistica è quella parte della fisica che si occupa dello studio delle leggi che descrivono i sistemi fisici su scala atomica o subatomica.

Questo corso non ha continuità con quelli precedenti: la meccanica quantistica non è infatti l’“estensione” di una branca preesistente della fisica (come ad esempio la relatività speciale è un’estensione della meccanica classica).

Una difficoltà di questa materia è il fatto che non potremo sfruttare le percezioni sensoriali per costituire un’“intuizione fisica” nella descrizione dei sistemi fisici che studieremo. Altra difficoltà sarà l’utilizzo di oggetti e strumenti matematici diversi da quelli a cui siamo stati abituati sin’ora.

Tradizionalmente, esistono due approcci alla meccanica quantistica: quello storico (che abbiamo già trattato negli scorsi corsi) e quello assiomatico (che è quello che seguiremo in questo corso, e consiste nella formulazione di alcuni assiomi e nella deduzione delle loro conseguenze, che ovviamente dovranno concordare con le evidenze sperimentali).

Alla fine dell’Ottocento si riteneva che l’“edificio” della fisica, costituito da meccanica classica ed elettromagnetismo, fosse ormai ultimato.

La meccanica classica, ad esempio, permette di descrivere, in generale, l’evoluzione di un sistema di N particelle, ed è completamente deterministica: una volta assegnato lo stato iniziale del sistema, ossia la posizione e l’impulso di ogni particella a un dato istante t_0 , ne conosciamo lo stato per ogni $t > t_0$. Inoltre, la meccanica classica permette di prevedere i risultati di una qualunque misura effettuata sul sistema ad un qualsiasi istante $t > t_0$. Infine, le proprietà del sistema sono preesistenti alla misura e indipendenti da essa (nel senso che esistono comunque, anche se non le misuriamo), e non ne altera il valore: il sistema possiede proprietà oggettive indipendentemente dalla presenza di osservatori (“realismo classico”).

L’elettromagnetismo classico, invece, si occupa dello studio di fenomeni radiativi e di propagazione delle onde (diffrazione, interferenza, diffusione ecc).

A cavallo fra Ottocento e Novecento si incominciarono ad effettuare esperimenti su scale sempre più piccole, fino a raggiungere quelle atomiche, col risultato che le evidenze sperimentali arrivarono a minare l’“edificio” classico. Alcune tappe importanti di questo percorso furono, ad esempio, le scoperte dei raggi X (1895), della radioattività (1896), dell’elettrone (1897) ecc. In particolare, gli esperimenti mostrarono che in determinate situazioni le onde “si comportano” come particelle, e viceversa le particelle “si comportano” come onde; questo tipo di “comportamenti” vengono descritti dalle *relazioni di De Broglie*:

onda (piana monocromatica)		particella
frequenza ν (pulsazione $\omega = 2\pi\nu$)	\longleftrightarrow	energia $E = h\nu = \hbar\omega$ ($\hbar = h/2\pi$)
lunghezza d’onda λ (vettore d’onda $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\hat{n}$)	\longleftrightarrow	impulso $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ($ \vec{p} = h/\lambda$)

ove $h = 6.62618(4) \cdot 10^{-34} \text{Js}$ è la *costante di Planck*, la cui unità di misura (così come quella di \hbar) è un'azione (pertanto h è anche detta *quanto d'azione*); \hat{n} è invece il versore che indica la direzione di propagazione dell'onda.

Si tratta di un “dizionario empirico”, che da luogo a contraddizioni se si scende un po' più nel dettaglio. La contraddizione più eclatante è che si stabilisce un dualismo fra una particella, che è puntiforme, e un'onda piana, che è spazialmente illimitata.

Un'altro assurdo lo si trova se si va a valutare la velocità di propagazione di una particella associata a un'onda piana (in questo caso unidimensionale) di numero d'onda k e pulsazione ω . Il fronte d'onda è $e^{i(kx - \omega t)}$, mentre la velocità di fase v_f dell'onda è:

$$kx - \omega t = kx' - \omega t' \Rightarrow k\Delta x - \omega\Delta t = 0 \Rightarrow v_f = \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\omega}{k}$$

La particella “duale” dell'onda, quindi, è tale che:

$$E^2 = (mc^2)^2 + p^2 c^2 \Rightarrow \hbar^2 \omega^2 = (mc^2)^2 + \hbar^2 k^2 c^2 \Rightarrow \frac{\omega^2}{k^2} = \frac{(mc^2)^2}{\hbar^2 k^2} + c^2 \Rightarrow v^2 = c^2 + \left(\frac{mc^2}{\hbar k}\right)^2 \geq c^2$$

Pertanto, la particella si dovrebbe propagare con velocità maggiore di quella della luce nel vuoto, un chiaro assurdo.

Un fenomeno in cui si manifesta la dualità onda-particella è lo studio del corpo nero (1900, Planck). Un approccio teorico classico a questo sistema, condotto da Rayleigh e Jeans, portò a stabilire che l'intensità della radiazione di un corpo nero è:

$$\frac{\text{energia emessa}}{\text{superficie} \cdot \text{tempo} \cdot \text{frequenza}} := I_{RJ}(\nu) = \frac{2\pi}{c^2} kT \nu^2$$

(*legge di Rayleigh-Jeans*) ove k è la costante di Boltzmann e T la temperatura assoluta del corpo nero.

Questa legge, oltre a non concordare con gli esperimenti, ha come conseguenza la “catastrofe ultravioletta”:

$$\int_0^\infty I_{RJ}(\nu) d\nu = \infty$$

La questione fu risolta da Planck, che introdusse l'ipotesi che la radiazione elettromagnetica potesse essere emessa e assorbita solo in “pacchetti” di energia $E = h\nu$. In questo modo risulta:

$$I_P(\nu) = \frac{2\pi}{c^2} kT \frac{\xi}{e^\xi - 1} \nu^2 \quad \text{con } \xi = \frac{h\nu}{kT}$$

(*legge di Planck*). In questo caso, per $\nu \rightarrow 0$ (ossia $\xi \rightarrow 0$) si ha $I_P \rightarrow I_{RJ}$, mentre per $\nu \rightarrow \infty$ si ha $I_P \rightarrow 0$; infine, la legge di Planck concorda perfettamente con i risultati sperimentali.

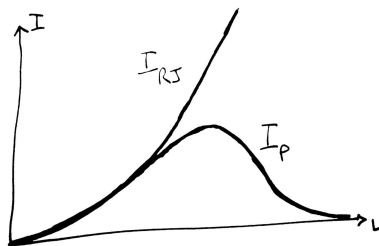


Figura 1.1: Leggi di Rayleigh-Jeans e di Planck a confronto

Altro fenomeno in cui è coinvolto il dualismo onda-particella è l'effetto fotoelettrico (1905, Einstein). In questo caso la superficie di un metallo alcalino viene irraggiata da luce monocromatica di frequenza ν ; si osserva che degli elettroni vengono emessi dalla superficie.

Classicamente, ci aspetteremmo che l'energia E_{el} degli elettroni emessi sia proporzionale all'intensità I della luce, e che ci sia un ritardo nell'emissione degli elettroni per luce non abbastanza intensa.

Sperimentalmente, invece, risulta che E_{el} è costante al variare di I , mentre è il numero di elettroni emessi ad esserne proporzionale; infine, l'emissione è istantanea.

Einstein spiegò questi risultati supponendo che la radiazione elettromagnetica, anche in questo caso, venga emessa e assorbita in “pacchetti” di energia $E = h\nu$. In questo modo, per la conservazione dell'energia:

$$h\nu = E_{el} + W$$

con W lavoro necessario a “estrarre” gli elettroni; E_{el} dipende dunque solo dalla frequenza della luce, come risulta sperimentalmente.

Ulteriore fenomeno nel quale si ha a che fare con questo dualismo è l'effetto Compton (1924), che consiste nella diffusione di raggi X da parte di elettroni “quasi” liberi, cioè debolmente legati all'atomo. Risulta che la lunghezza d'onda λ' del raggio diffuso è sempre maggiore di quella λ del raggio incidente, e se θ è l'angolo di diffusione, si ha

$$\lambda' - \lambda = \lambda_0(1 - \cos \theta)$$

con λ_0 costante.

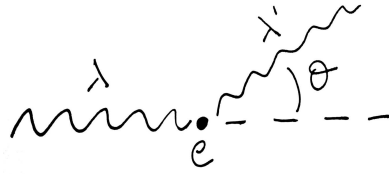


Figura 1.2: Effetto Compton

Questo evento, inspiegabile classicamente, si comprende facilmente se lo si pensa come urto elastico fra l'elettrone e la particella associata all'onda. Se \vec{p}_X è l'impulso di questa particella prima dell'urto e supponiamo l'elettrone inizialmente in quiete, chiamando \vec{p}'_X e \vec{p} , rispettivamente, gli impulsi della particella e dell'elettrone dopo l'urto, per le conservazioni di energia e impulso si avrà:

$$\vec{p}_X = \vec{p}'_X + \vec{p} \quad p_X c + m_{el} c^2 = p'_X c + \sqrt{(m_{el} c^2)^2 + p^2 c^2}$$

Sfruttando la seconda equazione per eliminare \vec{p} nella prima:

$$\begin{aligned} m_{el} c \frac{p_X - p'_X}{p_X p'_X} &= 1 - \cos \theta \Rightarrow \frac{1}{p'_X} - \frac{1}{p_X} = \frac{1}{m_{el} c} (1 - \cos \theta) \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{\lambda'}{h} - \frac{\lambda}{h} &= \frac{1}{m_{el} c} (1 - \cos \theta) \Rightarrow \lambda' - \lambda = \underbrace{\frac{h}{m_{el} c}}_{:= \lambda_0} (1 - \cos \theta) \end{aligned}$$

ove λ_0 è detta *lunghezza d'onda di Compton dell'elettrone*

Vediamo ora un po' di esperimenti in cui un corpo che “dovrebbe comportarsi” come una particella in realtà “si comporta” come un'onda.

Nel 1927 Davidsson e Germer effettuarono un'esperimento nel quale degli elettroni vengono “sparati” contro la superficie di un metallo (nichel). Ciò che si osservò fu che, invece di venire riflessi, gli elettroni venivano rifratti dal reticolo cristallino proprio come se fossero onde di lunghezza d'onda pari a quella deducibile dalle espressioni di de Broglie.

Consideriamo ora invece l'atomo più semplice di tutti, quello dell'idrogeno. Con la meccanica classica, secondo la quale l'atomo di idrogeno può essere modellizzato come un “sistema planetario” in cui l'interazione fra elettrone e protone è puramente elettrostatica, non saremmo in grado di spiegare la stabilità dell'atomo stesso: accelerando, le cariche dovrebbero perdere energia, e quindi in breve tempo l'elettrone dovrebbe collassare sul protone. La modellizzazione classica dell'atomo di idrogeno, poi, non è in grado di spiegare l'*identità* degli atomi, perché classicamente ogni “orbita” elettronica è in linea di principio consentita, e quindi ogni plausibile

spettro d'emissione sarebbe possibile, mentre sperimentalmente ciò non è verificato: gli spettri di ogni elemento sono *sempre* gli stessi.

Sperimentalmente, infatti, risulta che le frequenze dello spettro di emissione dell'idrogeno sono:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right)$$

ove R è la costante di Rydberg e n e m sono interi positivi (con $m > n$). Fisicamente, ciò significa che l'atomo possiede livelli energetici quantizzati; infatti, l'energia della radiazione emessa è

$$E = h\nu = E_n - E_m$$

con $E_n = Rh/n^2$ energia dello stato n -esimo.

Euristicamente, possiamo dire che l'energia di un elettrone che si muove su un'orbita di raggio r attorno a un protone sotto l'azione dell'interazione elettrostatica è

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r}$$

cioè la somma di energia cinetica e potenziale. Però, poiché l'unica forza che si esercita fra le due particelle è quella elettrostatica, è essa ad essere la "responsabile" della forza centripeta che mantiene l'elettrone in orbita, e dunque:

$$e \frac{e}{r^2} = m \frac{v^2}{r} = \frac{p^2}{mr} \Rightarrow \frac{p^2}{m} = \frac{e^2}{r} \Rightarrow \frac{me^2}{p^2 r} = 1$$

Quindi:

$$E = \frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} = \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r} \cdot 1 = -\frac{me^4}{2p^2 r^2}$$

Supponiamo ora che l'elettrone "si comporti" come un'onda, e per soddisfare la stabilità dell'atomo di idrogeno supponiamo che quest'onda sia stazionaria, ossia che la circonferenza dell'orbita sia un multiplo intero della lunghezza d'onda:

$$2\pi r = n\lambda = n \frac{h}{p} \Rightarrow pr = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \Rightarrow E = -\frac{me^4}{2n^2 \hbar^2}$$

Parliamo ora di un altro importantissimo esperimento: l'esperimento delle due fenditure.

Esso consiste in una sorgente S (di particelle o di onde, a seconda del caso) i cui prodotti di "irradiazione", prima di giungere su uno schermo per poter essere individuati, passano attraverso due fenditure, che chiamiamo 1 e 2. La situazione, insomma, è la seguente:

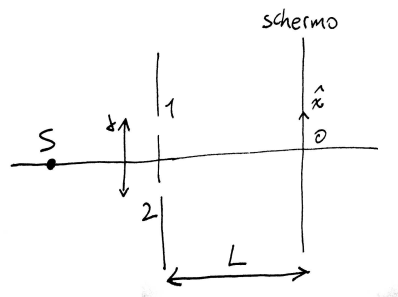


Figura 1.3: Esperimento delle due fenditure

Consideriamo il caso in cui S emetta delle particelle. Quello che possiamo misurare è il numero di particelle $\Delta N_{12}(x)$ nel punto dello schermo distante x dalla sua origine riferito all'intervallo di tempo Δt ; col pedice 12 intendiamo che sia il foro 1 che il 2 sono aperti. Possiamo quindi determinare la probabilità $P_{12}(x)$ che una particella cada nella posizione x :

$$P_{12}(x) = \frac{\Delta N_{12}(x)}{\Delta t}$$

Il risultato, a grandi linee, è il seguente:

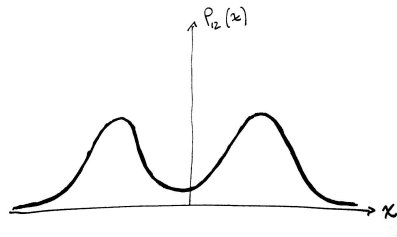


Figura 1.4: Probabilità misurata, con entrambi i fori aperti

Ripetiamo ora l'esperimento chiudendo alternativamente i fori 1 e 2. Risulta:

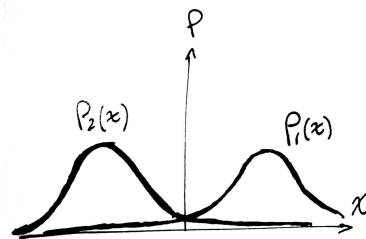


Figura 1.5: Probabilità misurata, con uno solo dei due fori aperti

Possiamo verificare che risulta $P_{12}(x) = P_1(x) + P_2(x)$. Ciò è conseguenza del fatto che la particella che arriva nel punto x è passata per il foro 1 *oppure* per il foro 2.

Rieseguiamo adesso l'esperimento con delle onde di qualunque tipo, ad esempio radiazione elettromagnetica o un fluido. Scegliamo quest'ultimo; come noto, i fori diffangeranno le onde, comportandosi come sorgenti puntiformi.

Stavolta, poiché le onde costituiranno un "segnale" continuo, e non discretizzato come prima, possiamo misurare l'intensità $I_{12}(x)$ dell'onda nella posizione x , che è ovviamente proporzionale al quadrato dell'"altezza" (rispetto al "livello a riposo") del liquido nella posizione x . Ciò che si ottiene, con entrambi i fori aperti è, come noto:

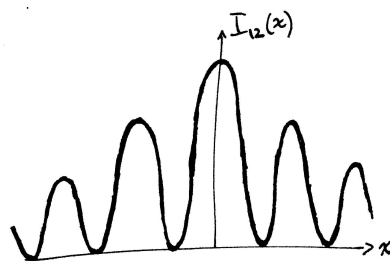


Figura 1.6: Intensità misurata con entrambi i fori aperti

Ovviamente, la condizione di massimo sarà soddisfatta quando la differenza di percorso fra le due onde (quella emessa dal foro 1 e quella emessa dal foro 2) giunte allo schermo è un multiplo della lunghezza d'onda. Facendo riferimento alla figura, supponendo $|x| \ll L$ (ossia $|\varphi| \ll 1$), si ha:

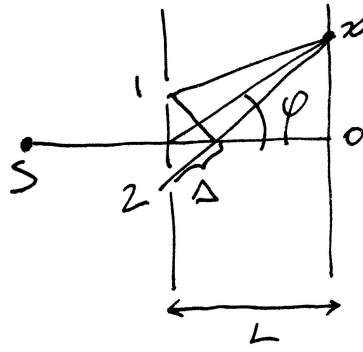


Figura 1.7: Differenza di cammino

$\Delta = d \sin \varphi$ e dunque le condizioni di massimo e minimo saranno:

$$d \sin \varphi_{\max} = n\lambda \quad d \sin \varphi_{\min} = (2n+1)\frac{\lambda}{2}$$

e poiché $\tan \varphi = x/L$ e $x \ll L$ allora $\tan \varphi \sim \sin \varphi \Rightarrow \sin \varphi = x/L$. Quindi:

$$\begin{aligned} d \frac{x_{\max}}{L} &= n\lambda & d \frac{x_{\min}}{L} &= (2n+1)\frac{\lambda}{2} & \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{d}{L}(x_{\max} - x_{\min}) &= \frac{\lambda}{2} & \Rightarrow \Delta x_{\min-\max} &= \frac{L}{d} \frac{\lambda}{2} \end{aligned}$$

Nel caso di radiazione elettromagnetica, ad esempio, con $\lambda \sim 10^{-4}$ mm, se $L = 1$ m e $d = 1$ mm, allora $\Delta x_{\min-\max} \sim 0.1$ mm.

Se ora ripetiamo l'esperimento chiudendo alternativamente i due fori, risulta:

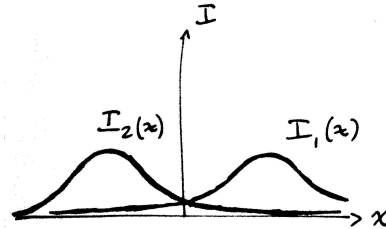


Figura 1.8: Intensità misurata, con uno solo dei due fori aperti

Adesso, dunque, $I_{12}(x) \neq I_1(x) + I_2(x)$ (fondamentalmente perché l'intensità è proporzionale al quadrato dell'ampiezza dell'onda).

Nel 1976 Merli, Missironi e Pozzi e poi Tonomura nel 1989 eseguirono l'esperimento delle due fenditure con degli elettroni come "proiettili". Ci aspetteremmo, dunque, che poiché si tratta di particelle il segnale sullo schermo sia discreto, e possiamo rendercene conto molto bene se emettiamo molti pochi elettroni alla volta; nell'esperimento di Tonomura ad esempio viene emesso un solo elettrone alla volta. Possiamo dunque misurare la probabilità $P_{12}(x)$ che l'elettrone finisca nella posizione x . Ciò che risulta, però, è che sullo schermo si formano frange d'interferenza, proprio come nel caso delle onde:

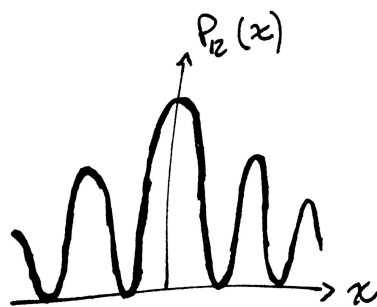


Figura 1.9: Probabilità misurata con entrambi i fori aperti (esperimento con elettroni)

Chiudendo uno dei due fori, invece, risulta quello che ci aspetteremmo normalmente con delle particelle:

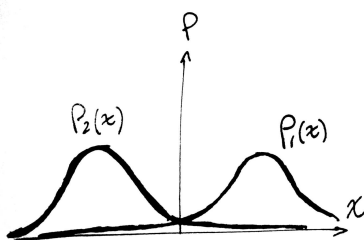


Figura 1.10: Probabilità misurata, con uno solo dei due fori aperti (esperimento con elettroni)

Dunque, $P_{12}(x) \neq P_1(x) + P_2(x)$: in questo caso non possiamo più stabilire univocamente se l'elettrone sia passato dal foro 1 o dal foro 2.

Ciò ha come conseguenza la “caduta” del concetto classico di traiettoria, e dunque anche di quello di determinismo classico.

Riassumendo in una tabella:

	particelle	luce	elettroni
segnale	discreto	continuo	discreto
misure	P_{12}, P_1, P_2	I_{12}, I_1, I_2	P_{12}, P_1, P_2
relazioni fra esse	$P_{12} = P_1 + P_2$	$I_{12} \neq I_1 + I_2$	$P_{12} \neq P_1 + P_2$

È però difficile “accettare” il fatto di non poter più stabilire da quale fenditura è passato l'elettrone. Modifichiamo dunque l'apparato sperimentale di modo che si possa capire dove passi l'elettrone, ad esempio “fotografandolo” al suo passaggio (ossia sfruttando dei fotoni), e misuriamo le nuove probabilità $P'_{12}(x)$, $P'_1(x)$ e $P'_2(x)$.

Poiché ora possiamo univocamente stabilire se l'elettrone passa dal foro 1 o dal foro 2, adesso vale $P'_{12}(x) = P'_1(x) + P'_2(x)$: ciò significa che in questa nuova configurazione sperimentale sono scomparse le frange d'interferenza!!!

Come possiamo spiegare tutto ciò?

Innanzitutto, possiamo supporre che l'utilizzo dei fotoni per determinare da quale foro passino gli elettroni disturbi il sistema (ad esempio trasferendo impulso dalla luce all'elettrone): proviamo dunque a utilizzare luce sempre più debole. Risulta che fintanto che si riesce a stabilire dove passi l'elettrone non si formano frange d'interferenza, mentre se la luce è abbastanza debole può capitare che ci “sfugga” qualche elettrone, e questi invece formeranno frange. In sostanza, gli elettroni emessi si dividono in due categorie: quelli per i quali siamo riusciti a stabilire in quale foro passino e quelli che ci sono “sfuggiti”, o in altre parole, quelli che formano frange d'interferenza e quelli che non lo fanno.

Notiamo dunque che cade anche il concetto classico di “misura ideale”, ossia di misura che non influenza il sistema: se modifichiamo le condizioni di misura cambia anche l'esito della misura stessa.

Una questione tutt'oggi in discussione è se queste considerazioni permettano di stabilire che cada anche il concetto di *realismo* classico.

Proviamo dunque ad elaborare uno stratagemma per capire da quale foro passi l'elettrone senza disturbare il sistema.

Possiamo ad esempio misurare la componente lungo \hat{x} dell'impulso della parete intermedia (quella con i fori), che chiamiamo P_x , dopo il passaggio dell'elettrone, una volta vincolata la parete in modo che possa muoversi senza attrito solo in questa direzione.

Consideriamo dunque un elettrone che passi attraverso un foro: poiché in generale verrà deviato di un angolo θ , per la legge di conservazione dell'impulso la parete ne acquisirà parte lungo la direzione \hat{x} . Dunque:

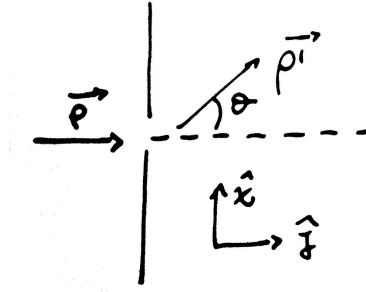


Figura 1.11: Variazione dell'impulso dell'elettrone dopo il passaggio dalla fessura

$$p = p' \cos \theta \quad 0 = p' \sin \theta + P_x$$

Supponendo $|\theta| \ll 1$, allora $p = p'$ e $P_x = -p' \sin \theta \sim -p\theta$. Poiché, se supponiamo che la particella cada nella "metà superiore" dello schermo, la posizione angolare di x rispetto al foro 1 è minore di quella rispetto al foro 2, o facendo riferimento alla figura poiché $\theta_2 > \theta_1$, allora detto $P_{x,1}$ l'impulso lungo \hat{x} acquisito dalla parete a seguito del passaggio dell'elettrone dal foro 1, e analogamente per $P_{x,2}$, si avrà $P_{x,2} > P_{x,1}$:

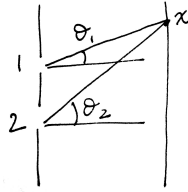


Figura 1.12: Posizione angolare di x rispetto ai due fori

Chiediamoci adesso di quale precisione abbiamo bisogno per poter distinguere fra i due fori, ossia di quale deve essere l'errore Δp sulla misura dell'impulso della parete per poter capire se l'elettrone è passato dal foro 1 o dal foro 2.

Noi, fondamentalmente, misuriamo $-p\theta_1$ e $-p\theta_2$, e quindi necessariamente dovrà essere $\Delta p \ll p|\theta_1 - \theta_2|$; geometricamente, però, si ha:

$$\tan \theta_1 = \frac{x - d/2}{L} \quad \tan \theta_2 = \frac{x + d/2}{L}$$

$$\theta_1 - \theta_2 \sim \tan \theta_1 - \tan \theta_2 = \frac{d}{L} \Rightarrow \Delta p \ll p \frac{d}{L} = \frac{h}{\lambda} \frac{d}{L}$$

Inoltre, possiamo tollerare un'incertezza Δx sulla posizione della parete minore della distanza massimo-minimo nella figura d'interferenza (altrimenti la figura d'interferenza "scompare" perché minimi e massimi si "sovrappongono"), e dunque:

$$\Delta x \ll |x_{\max} - x_{\min}| \sim \frac{L \lambda}{d/2}$$

Pertanto:

$$\Delta x \Delta p \ll \frac{L \lambda}{d/2} \frac{h}{\lambda} \frac{d}{L} = \frac{h}{2}$$

Potremmo dunque capire effettivamente da quale foro è passato l'elettrone mantenendo intatta la figura d'interferenza se e solo se $\Delta x \Delta p \ll h/2$; ma ciò è palesemente contro il *principio di indeterminazione di Heisenberg*, il quale asserisce come noto che $\Delta x \Delta p \geq h/2$.

È dunque del tutto impossibile sapere da quale foro passa effettivamente l'elettrone senza alterare irrimediabilmente il risultato della misura.

Per spiegare quanto osservato potremmo supporre che lo stato dell'elettrone venga descritto da una funzione $\psi_{12}(x, t)$, detta *funzione d'onda*.

Per *stato* dell'elettrone (per ora accenniamo soltanto a questi concetti, ci torneremo più approfonditamente in seguito) intendiamo la massima informazione disponibile all'osservatore che consenta predizioni probabilistiche. In questo modo, possiamo "estrarre" P_{12} da ψ_{12} :

$$P_{12}(x) = |\psi_{12}(x)|^2$$

in analogia col caso delle onde, in cui l'intensità è proporzionale al quadrato dell'ampiezza dell'onda.

Ammettiamo inoltre che valga un *principio di sovrapposizione*: se ψ_1 è la funzione che descrive il sistema col solo foro 1 aperto, e analogamente per ψ_2 , allora si avrà

$$\psi_{12} = \psi_1 + \psi_2$$

Poiché dunque $P_1 = |\psi_1|^2$ e $P_2 = |\psi_2|^2$, ritroviamo il fatto che $P_{12} \neq P_1 + P_2$.

Desidereremmo anche che il principio di sovrapposizione valga istante per istante: possiamo dunque immaginare che l'evoluzione temporale di un sistema isolato, cioè non perturbato, venga descritta da un'equazione lineare omogenea.

Dobbiamo infine stabilire cosa succede quando perturbiamo il sistema: dobbiamo ammettere che se ad esempio chiudiamo il foro 2 la funzione ψ_{12} "collassi" sulla funzione ψ_1 ; in questo modo la nostra misura cambia l'informazione disponibile all'osservatore.

Come già detto, comunque, su ciò ritorneremo ampiamente formalizzando meglio il tutto.

1.2 Richiami matematici

1.2.1 Spazi hilbertiani

Per *spazio hilbertiano* si intende uno spazio vettoriale \mathcal{H} lineare complesso, completo, dotato di prodotto scalare hermitiano e di una base ortonormale numerabile.

Ciò significa che, detti $\varphi, \psi \in \mathcal{H}$:

- Esiste un elemento neutro \emptyset tale che $\emptyset + \varphi = \varphi$ e $\emptyset \cdot \varphi = 0$ (ove \emptyset è lo zero complesso)
- $\forall (\varphi, \psi) \exists \langle \varphi | \psi \rangle \in \mathbb{C}$ tale che:
 1. $\overline{\langle \psi | \varphi \rangle} = \langle \varphi | \psi \rangle \quad \forall \varphi, \psi \in \mathcal{H}$
 2. $\langle \varphi | \alpha_1 \psi_1 + \alpha_2 \psi_2 \rangle = \alpha_1 \langle \varphi | \psi_1 \rangle + \alpha_2 \langle \varphi | \psi_2 \rangle$
 $\forall \psi_1, \psi_2 \in \mathcal{H}, \alpha_1, \alpha_2 \in \mathbb{C}$
 3. $\|\varphi\| = \sqrt{\langle \varphi | \varphi \rangle} > 0 \quad \forall \varphi \neq \emptyset, \|\emptyset\| = 0$
- Ogni successione di Cauchy a elementi in \mathcal{H} converge a un elemento di \mathcal{H}
- $\exists \{\chi_k\}_{k \in \mathbb{Z}} \mid \langle \chi_k | \chi_\ell \rangle = \delta_{k\ell}$, e se $\varphi \in \mathcal{H}$ allora $\exists \{\alpha_k\}_{k \in \mathbb{Z}}$ con $\alpha_k \in \mathbb{C}$ tale che $\varphi = \sum_k \alpha_k \chi_k$.

Inoltre:

$$\langle \chi_i | \varphi \rangle = \left\langle \chi_i \left| \sum_k \alpha_k \chi_k \right. \right\rangle = \sum_k \alpha_k \langle \chi_i | \chi_k \rangle = \sum_k \alpha_k \delta_{ik} = \alpha_i \quad \Rightarrow \quad \alpha_i = \langle \varphi | \chi_i \rangle$$

In uno spazio hilbertiano valgono le seguenti disuguaglianze:

Disuguaglianza di Cauchy-Schwartz:

$$|\langle \varphi | \psi \rangle| \leq \|\varphi\| \|\psi\|$$

Disuguaglianza triangolare:

$$\|\varphi + \psi\| \leq \|\varphi\| + \|\psi\|$$

Ecco alcuni esempi di spazi hilbertiani:

1. $\mathcal{H} = \mathbb{C}^n$: lo spazio delle n -uple di numeri complessi è uno spazio hilbertiano. Un suo elemento è del tipo

$$\varphi = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n) \in \mathbb{C}^n$$

Se $\psi = (\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n) \in \mathbb{C}^n$ e $\lambda \in \mathbb{C}$, allora:

$$\varphi + \psi = (\alpha_1 + \beta_1, \dots, \alpha_n + \beta_n) \quad \lambda \varphi = (\lambda \alpha_1, \dots, \lambda \alpha_n)$$

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \sum_{k=1}^n \bar{\alpha}_k \beta_k$$

Una base ortonormale di \mathbb{C}^n può essere $\chi_1 = (1, 0, \dots, 0)$, $\chi_2 = (0, 1, 0, \dots, 0)$, \dots , $\chi_n = (0, \dots, 0, 1)$ (la cosiddetta *base canonica*); come conseguenza, $\dim \mathbb{C}^n = n$

2. $\mathcal{H} = \ell^2$: lo spazio delle successioni complesse a modulo quadro sommabili è uno spazio hilbertiano di dimensione infinita. Si ha che $\ell^2 \ni \varphi = \{\alpha_k\}_{k \in \mathbb{N}}$ se e solo se $\sum_{k=1}^{\infty} |\alpha_k|^2 < \infty$. Come prima, si introducono la somma e la moltiplicazione per uno scalare.

Per quanto riguarda il prodotto scalare, se $\psi = \{\beta_k\}$:

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \bar{\alpha}_k \beta_k$$

Si dimostra che effettivamente questa somma è convergente. Una possibile base ortonormale per questo spazio è

$$\chi_i = (0, \dots, 0, \underbrace{1}_{\text{el. } i\text{-esimo}}, 0, \dots)$$

Di conseguenza, $\dim \ell^2 = \infty$

3. $\mathcal{H} = L^2(a, b)$ (con $-\infty \leq a < b \leq +\infty$): lo spazio delle funzioni complesse definite sull'intervallo $]a, b[$ modulo quadro integrabili, ossia tali che

$$\varphi \in L^2(a, b) \Leftrightarrow \|\varphi\|^2 = \int_a^b |\varphi(x)|^2 dx < \infty$$

è uno spazio hilbertiano. Vale inoltre la relazione di equivalenza:

$$\varphi_1 \approx \varphi_2 \Leftrightarrow \int_a^b |\varphi_1 - \varphi_2|^2 dx = 0$$

Su questo spazio è definito il prodotto scalare

$$\langle \varphi | \psi \rangle = \int_a^b \bar{\varphi}(x) \psi(x) dx$$

Un sottoinsieme \mathcal{M} di uno spazio hilbertiano \mathcal{H} si dice *denso* in \mathcal{H} se

$$\forall \varphi \in \mathcal{H}, \forall \varepsilon > 0 \quad \exists \quad \psi \in \mathcal{M} : \|\varphi - \psi\| < \varepsilon$$

Esempi:

1. $\mathcal{H} = \ell^2$, \mathcal{M} il sottoinsieme delle successioni con numero finito di componenti non nulle; si dimostra che \mathcal{M} è denso in ℓ^2

2. $\mathcal{H} = L^2(a, b)$, con $|b - a| < \infty$, e \mathcal{M} è lo spazio delle funzioni continue definite in $]a, b[$; anche in questo caso \mathcal{M} è denso in \mathcal{H}

Si può dimostrare che $L^2(a, b) \supset \mathcal{M}$ (L^2 è “più grande” di \mathcal{M}); ad esempio una funzione a gradino definita su $]a, b[$ appartiene a $L^2(a, b)$ ma non è continua, anche se può essere approssimata a piacere da una funzione continua:

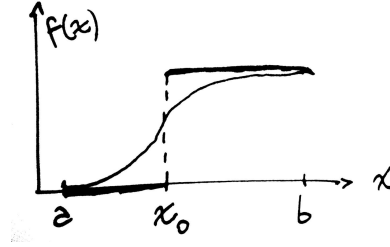


Figura 1.13: Funzione a scalino in $]a, b[$ e sua approssimazione tramite una funzione continua

Si può anche mostrare che in questo caso \mathcal{M} non è completo, e quindi non è uno spazio hilbertiano.

Per *varietà lineare* \mathcal{M} si intende un sottoinsieme di uno spazio hilbertiano chiuso rispetto a combinazioni lineari finite di suoi elementi.

Per *sottospazio* di uno spazio hilbertiano \mathcal{H} , invece, si intende una varietà lineare che soddisfi tutte le caratteristiche di uno spazio hilbertiano. Dunque l'insieme \mathcal{M} dell'esempio 2 è una varietà lineare ma non è un sottospazio hilbertiano (è denso ma non completo).

Esercizio: fornire un esempio di base ortonormale per

$L^2(-\pi, +\pi)$.

Soluzione: sfruttiamo il teorema di Fourier. Per esso si ha che

$$L^2(-\pi, +\pi) \ni \varphi(x) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} c_n \underbrace{\frac{e^{inx}}{\sqrt{2\pi}}}_{:= \chi_n(x)} \Rightarrow \chi_n(-\pi) = \chi_n(\pi)$$

Ci resta quindi da mostrare che le χ_n sono ortonormali fra loro:

$$\langle \chi_k | \chi_\ell \rangle = \int_{-\pi}^{\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-ikx} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\ell x} dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^{i(\ell-k)x} dx = \begin{cases} \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} e^0 dx = \frac{2\pi}{2\pi} = 1 & \text{se } \ell = k \\ \frac{1}{2\pi} \frac{1}{i(\ell-k)} e^{i(\ell-k)x} \Big|_{-\pi}^{\pi} = 0 & \text{se } \ell \neq k \end{cases} = \delta_{k\ell}$$

ove il risultato nel caso $\ell \neq k$ è dovuto alla periodicità delle χ .

Dunque

$$\chi_n = \frac{e^{inx}}{\sqrt{2\pi}}$$

è base ortonormale per $L^2(-\pi, \pi)$.

Possiamo anche generalizzare, determinando una base ortonormale per $L^2(-a, a)$ con $a > 0$:

$$\chi_n(x) = \frac{e^{in\frac{\pi}{a}x}}{\sqrt{2a}}$$

Consideriamo ora uno spazio hilbertiano \mathcal{H} e un suo sottospazio \mathcal{M} . Si dice *complemento ortogonale* di \mathcal{M} in \mathcal{H} l'insieme

$$\mathcal{M}^\perp = \{ \varphi \in \mathcal{H} \mid \langle \varphi | \psi \rangle = 0 \quad \forall \psi \in \mathcal{M} \}$$

Si dimostra che, se \mathcal{M} è sottospazio di \mathcal{H} , lo è anche \mathcal{M}^\perp . Si può dimostrare inoltre che $\forall \varphi \in \mathcal{H}$ vale la seguente decomposizione, ed è unica:

$$\varphi = \varphi_1 + \varphi_2 \quad \varphi_1 \in \mathcal{M}, \quad \varphi_2 \in \mathcal{M}^\perp$$

Introduciamo infine la cosiddetta *notazione di Dirac*: indichiamo un elemento φ dello spazio hilbertiano \mathcal{H} con $|\varphi\rangle$, detto *ket*, mentre il corrispondente elemento del duale \mathcal{H}^* di \mathcal{H} con $\langle\varphi|$, detto *bra*.

In altre parole fissato $|\varphi\rangle$, variando $|\psi\rangle$ si può costruire il funzionale

$$F_\varphi(\psi): \begin{array}{ccc} \mathcal{H} & \longrightarrow & \mathbb{C} \\ |\psi\rangle & \longmapsto & \langle\varphi|\psi\rangle \end{array}$$

che è proprio il prodotto scalare fra φ e ψ ; si dimostra facilmente F_φ è limitato.

Lo spazio \mathcal{H}^* dei funzionali lineari e limitati su \mathcal{H} si chiama *spazio duale* (appunto) di \mathcal{H} .

Vale infine il *teorema di Riesz*: se \mathcal{H} è spazio hilbertiano e $F(\psi)$ è un funzionale lineare e limitato su \mathcal{H} , allora esiste un unico elemento $\varphi \in \mathcal{H}$ tale che $F(\psi) = \langle\varphi|\psi\rangle$.

1.2.2 Operatori lineari su spazi hilbertiani a dimensione finita

Consideriamo inizialmente il caso in cui il nostro spazio hilbertiano \mathcal{H} abbia dimensione finita.

Un operatore lineare su \mathcal{H} associa a $|\varphi\rangle$ l'elemento $|A\varphi\rangle = A|\varphi\rangle$, ed è tale che $A(\alpha_1|\varphi_1\rangle + \alpha_2|\varphi_2\rangle) = \alpha_1 A|\varphi_1\rangle + \alpha_2 A|\varphi_2\rangle$. Se $\dim \mathcal{H} = n$ gli operatori sono “assimilabili” a matrici: possiamo cioè introdurre una base ortonormale (fatta ovviamente da n elementi) $\{|\chi_i\rangle\}_{i=1,\dots,n}$ tale che:

$$|\varphi\rangle = \sum_{k=1}^n \alpha_k |\chi_k\rangle$$

e dunque possiamo identificare $|\varphi\rangle$ con l' n -upla $\{\alpha_k\} \in \mathbb{C}^n$ (in altre parole, \mathcal{H} diventa isomorfo a \mathbb{C}^n). Nello stesso modo, se A è un operatore lineare su \mathcal{H} , ad esso possiamo associare una matrice nella base $\{|\chi_i\rangle\}$ tale che:

$$\hat{A}_{ij} = \langle\chi_i|A|\chi_j\rangle$$

In questo modo, infatti:

$$A|\varphi\rangle = |\varphi'\rangle = \sum_{k=1}^n \alpha'_k |\chi_k\rangle$$

e si verifica immediatamente che:

$$A|\varphi\rangle = \sum_{j=1}^n \hat{A}_{ij} \alpha_j = \alpha'_i$$

In uno spazio \mathcal{H} di dimensione finita, l'operatore lineare A si può sempre definire su tutto \mathcal{H} .

Ci occuperemo di tre tipi di operatori:

1. *operatori autoaggiunti*
2. *operatori di proiezione, o proiettori*
3. *operatori unitari*

Operatori aggiunti e autoaggiunti

Se A è un operatore lineare su uno spazio hilbertiano \mathcal{H} , si definisce l'*operatore aggiunto* A^+ di A come quell'operatore tale che

$$\langle\varphi|A\psi\rangle = \langle A^+\varphi|\psi\rangle \quad \forall \varphi, \psi \in \mathcal{H}$$

In termini di matrici:

$$\hat{A}^+ = \overline{\hat{A}^T} \quad (\hat{A}^+)_{ij} = \overline{(\hat{A})_{ji}}$$

Dunque, se $|\varphi\rangle = \sum_i \alpha_i |\chi_i\rangle$ e $|\psi\rangle = \sum_i \beta_i |\chi_i\rangle$, si avrà (a partire dalla seconda uguaglianza passiamo alla notazione vettoriale):

$$\langle \varphi | A \psi \rangle = \bar{\alpha}_i \hat{A}_{ij} \beta_j = \alpha^+ \hat{A} \beta = (\alpha')^+ \beta \Rightarrow (\alpha')^+ = \hat{A}^+ \alpha \Rightarrow \langle \varphi | A \psi \rangle = (\hat{A}^+ \alpha)^+ \beta = \langle A^+ \varphi | \psi \rangle$$

(in altre parole, la matrice dell'operatore aggiunto è l'aggiunta della matrice dell'operatore).

Ora, un operatore A si dice *autoaggiunto* se vale

$$A^+ = A$$

In termini di matrici, ciò significa che $\hat{A}^+ = \hat{A}$, ossia che \hat{A} è una *matrice hermitiana*; i suoi autovalori sono dunque reali, e autovettori (o *autostati*) relativi ad autovalori distinti sono ortogonali fra loro. “Trasportando” ciò all'operatore astratto, possiamo scrivere un'equazione agli autovalori per A :

$$A_i |\varphi_{i\sigma}\rangle = a_i |\varphi_{i\sigma}\rangle$$

con a_i autovalori reali distinti, e $|\varphi_{i\sigma}\rangle$ autostati, nel quale σ è detto *indice di degenerazione* (tiene conto del fatto che l'autospazio relativo a un autovettore può avere molteplicità geometrica maggiore di 1). Inoltre se $i \neq j$ allora

$$\langle \varphi_{i\sigma} | \varphi_{j\sigma'} \rangle = 0$$

A questo punto, non è restrittivo scegliere autostati ortonormali, tali cioè per cui

$$\langle \varphi_{i\sigma} | \varphi_{j\sigma'} \rangle = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}$$

Quindi, $\{|\varphi_{i\sigma}\rangle\}$ è una base ortonormale per lo spazio hilbertiano \mathcal{H} .

Operatori di proiezione

Un operatore P è detto *proiettore* se è autoaggiunto e idempotente, cioè tale che

$$P^+ = P \quad P^2 = P$$

In termini di matrici:

$$\hat{P}^+ = \hat{P} \quad \hat{P}^2 = \hat{P}$$

In questo caso, gli unici autovalori possibili di \hat{P} sono 0 e 1 per la seconda proprietà (per verificarlo, prendere il determinante ad ambo i membri).

Gli autospazi relativi a questi autovalori, che chiamiamo rispettivamente \mathcal{M}_0 e \mathcal{M}_1 , sono non solo ortogonali fra loro, ma ognuno di essi è il complemento ortogonale dell'altro:

$$\mathcal{M}_0 = \mathcal{M}_1^\perp \quad \mathcal{M}_1 = \mathcal{M}_0^\perp$$

Per la proprietà di scomposizione:

$$|\varphi\rangle = |\varphi_0\rangle + |\varphi_1\rangle \quad |\varphi_0\rangle \in \mathcal{M}_0, |\varphi_1\rangle \in \mathcal{M}_1$$

Facendo agire P :

$$P|\varphi\rangle = P(|\varphi_0\rangle + |\varphi_1\rangle) = P|\varphi_0\rangle + P|\varphi_1\rangle = 0 \cdot |\varphi_0\rangle + 1 \cdot |\varphi_1\rangle = |\varphi_1\rangle$$

Dunque, l'azione generale di un proiettore è, appunto, quella di proiettare lungo \mathcal{M}_1 , ossia di restituire la sola componente di un vettore $|\varphi\rangle$ lungo \mathcal{M}_1 . Vale anche il viceversa: se \mathcal{M} è sottospazio di \mathcal{H} , detto \mathcal{M}^\perp il suo complemento ortogonale in \mathcal{H} , allora:

$$\mathcal{H} \ni |\varphi\rangle = |\psi\rangle + |\psi'\rangle \quad |\psi\rangle \in \mathcal{M}, |\psi'\rangle \in \mathcal{M}^\perp$$

e definendo P in modo tale che $P|\varphi\rangle = |\psi\rangle$, si può provare che P è un proiettore.

Per capire meglio il tutto, vediamo un esercizio:

Esercizio: Sia $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$, e consideriamo gli operatori

$$P = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \quad P' = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

Mostrare che sono proiettori e determinarne gli autospazi.

Soluzione: Sono ovviamente matrici hermitiane. Inoltre:

$$P^2 = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 2 & 2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} = P$$

Analogamente per P' si ha $P'^2 = P'$. Dunque sono proiettori. Ora, $\text{tr} P = 1$ e $\det P = 0$, e anche per P' . I loro autovalori sono dunque 0 e 1. Per gli autovettori:

$$\begin{aligned} P\varphi_1 = \varphi_1 \quad \varphi_1 = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} &\Rightarrow \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} \frac{u+v}{2} = u \\ \frac{u+v}{2} = v \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} u+v = 2u \\ u+v = 2v \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} u = v \\ v = u \end{cases} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \varphi_1 = \begin{pmatrix} u \\ u \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$P\varphi_0 = 0 \quad \varphi_0 = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \Rightarrow \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} \frac{u+v}{2} = 0 \\ \frac{u+v}{2} = 0 \end{cases} \Rightarrow v = -u \Rightarrow \varphi_0 = \begin{pmatrix} u \\ -u \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Dunque, $\mathcal{M}_0 = \langle \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \rangle$ e $\mathcal{M}_1 = \langle \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \rangle$.

Nel caso di P' invece, nello stesso modo si trova che $\varphi'_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \rangle$ e $\varphi'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \langle \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \rangle$, e dunque $\mathcal{M}'_0 = \langle \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \rangle$ e $\mathcal{M}'_1 = \langle \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \rangle$.

Supponiamo ora di avere un operatore autoaggiunto A . Allora, come sappiamo:

$$A|\varphi_{i\sigma}\rangle = a_i|\varphi_{i\sigma}\rangle$$

Chiamiamo \mathcal{M}_i l'autospazio relativo all'autovalore a_i , cioè lo spazio generato dagli autostati $|\varphi_{i\sigma}\rangle$, e \mathcal{M}_i^\perp il suo complemento ortogonale; definiamo inoltre P_i il proiettore su \mathcal{M}_i , cioè quel proiettore con $\mathcal{M}_1 = \mathcal{M}_i$ e $\mathcal{M}_0 = \mathcal{M}_i^\perp$. Vogliamo ricavare questo proiettore per dedurne l'espressione esplicita.

Dato dunque $|\varphi\rangle \in \mathcal{H}$, come sappiamo si ha:

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle &= \sum_{k,\sigma} c_{k\sigma} |\varphi_{k\sigma}\rangle \quad \text{con } c_{k\sigma} = \langle \varphi_{k\sigma} | \varphi \rangle \\ &\Rightarrow |\varphi\rangle = \sum_{k,\sigma} |\varphi_{k\sigma}\rangle \langle \varphi_{k\sigma} | \varphi \rangle \end{aligned}$$

A questo punto, decomponiamo $|\varphi\rangle$ nella somma di due vettori, uno appartenente a \mathcal{M}_i e uno a \mathcal{M}_i^\perp :

$$|\varphi\rangle = \underbrace{\sum_{k \neq i} \sum_{\sigma} |\varphi_{k\sigma}\rangle \langle \varphi_{k\sigma} | \varphi \rangle}_{\in \mathcal{M}_i^\perp} + \underbrace{\sum_{\sigma} |\varphi_{i\sigma}\rangle \langle \varphi_{i\sigma} | \varphi \rangle}_{\in \mathcal{M}_i}$$

Dunque:

$$P_i |\varphi\rangle = \sum_{\sigma} |\varphi_{i\sigma}\rangle \langle \varphi_{i\sigma} | \varphi \rangle$$

o, come definizione formale:

$$P_i = \sum_{\sigma} |\varphi_{i\sigma}\rangle \langle \varphi_{i\sigma}|$$

Esercizio: sia $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$ e $A = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ matrice autoaggiunta. Determinarne gli autovalori e i proiettori corrispondenti.

Soluzione: Poiché $\text{tr} A = 0$ e $\det A = -1$, gli autovalori di A sono $+1$ e -1 . Per quanto riguarda gli autovettori:

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} v = u \\ u = v \end{cases} \Rightarrow \varphi_{+1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} u \\ v \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} v = -u \\ u = -v \end{cases} \Rightarrow \varphi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Quindi:

$$\mathcal{M}_{+1} = \left\langle \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right\rangle \quad \mathcal{M}_{-1} = \left\langle \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right\rangle$$

Prima però abbiamo visto che il proiettore su \mathcal{M}_{+1} è $P_{+1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ e quello su \mathcal{M}_{-1} è $P_{-1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$. Proviamo però a sfruttare quanto visto prima per determinare questi due proiettori:

$$P_{+1} = |\varphi_{+1}\rangle \langle \varphi_{+1}| = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \overline{\begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$P_{-1} = |\varphi_{-1}\rangle \langle \varphi_{-1}| = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \overline{\begin{pmatrix} 1 & -1 \end{pmatrix}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & -1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

Decomposizione spettrale di un operatore autoaggiunto L'idea alla base di questo procedimento è la seguente: rappresentare l'operatore A come combinazione lineare (con coefficienti i suoi autovalori a_i) dei suoi proiettori P_i . Se $\varphi \in \mathcal{H}$:

$$A|\varphi\rangle = A \sum_{k,\sigma} |\varphi_{k\sigma}\rangle \langle \varphi_{k\sigma}|\varphi\rangle = \sum_{k,\sigma} a_k |\varphi_{k\sigma}\rangle \langle \varphi_{k\sigma}|\varphi\rangle = \sum_k a_k \underbrace{\sum_{\sigma} |\varphi_{k\sigma}\rangle \langle \varphi_{k\sigma}|}_{P_k} \varphi = \sum_k a_k P_k |\varphi\rangle$$

Quindi, “eliminando” $|\varphi\rangle$:

$$A = \sum_k a_k P_k$$

Esempio: Riconsiderando la matrice di prima:

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad A = +1 \cdot \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} - 1 \cdot \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1-1 & 1+1 \\ 1+1 & 1-1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

La decomposizione spettrale gode delle seguenti proprietà:

1. $[P_i, A] = P_i A - A P_i = 0$
2. Se $A = \sum_k a_k P_k$ è autoaggiunta e una sua generica funzione $f(A)$ è ancora autoaggiunta, allora:

$$f(A) = \sum_k f(a_k) P_k$$

3. L'operatore identità può essere rappresentato in termini di braket:

$$\mathbb{1} = \sum_k P_k = \sum_{k,\sigma} |\varphi_{k\sigma}\rangle \langle \varphi_{k\sigma}|$$

Operatori unitari

Un operatore U è detto *unitario* se è tale che

$$U^+U = UU^+ = \mathbb{1}$$

Se $\dim \mathcal{H} = n$ allora la condizione $U^+U = \mathbb{1}$ implica $U^+ = U^{-1}$.

Caratteristica fondamentale di un operatore unitario è quella di “conservare” il prodotto scalare:

$$\langle U\varphi | U\psi \rangle = \langle U^+U\varphi | \psi \rangle = \langle \varphi | \psi \rangle \Rightarrow \langle U\varphi | U\psi \rangle = \langle \varphi | \psi \rangle$$

Esercizi vari

Esercizio: Determinare autovettori e decomposizione spettrale di

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} 4 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 4 \\ 1 & 4 & 1 \end{pmatrix}$$

Soluzione: Innanzitutto $\hat{A}^+ = \hat{A}$. Per determinare gli autovalori:

$$\det(\hat{A} - \lambda \mathbb{1}) = 0 \Rightarrow -(3 + \lambda)(\lambda^2 - 9\lambda + 18) = 0$$

Gli autovalori sono dunque -3, +3 e +6.

Determiniamo l'autovettore relativo all'autovalore +6:

$$\hat{A}\varphi_{+6} = 6\varphi_{+6} \Rightarrow \begin{pmatrix} 4 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 4 \\ 1 & 4 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ t \end{pmatrix} = 6 \begin{pmatrix} u \\ v \\ t \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} 4u + v + t = 6u \\ u + v + 4t = 6v \\ u + 4v + t = 6t \end{cases} \xRightarrow{\text{dalla prima } v+t=2u} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \begin{cases} 2u - 10v + 8t = 0 \\ 2u + 8v - 10t = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 9t = 9v \\ 9v = 9t \end{cases} \Rightarrow t = v$$

$$v + t = 2u \Rightarrow 2t = 2u \Rightarrow t = u \Rightarrow \varphi_{+6} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Risulta poi che

$$\varphi_{+3} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} -2 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \varphi_{-3} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \varphi_{+3} \perp \varphi_{-3} \perp \varphi_{+6}$$

Dunque, $\{\varphi_{+3}, \varphi_{-3}, \varphi_{+6}\}$ è base ortonormale per $\mathcal{H} = \mathbb{C}^3$.

Per quanto riguarda la decomposizione spettrale, dobbiamo esprimere \hat{A} nella forma:

$$\hat{A} = \sum_i a_i P_i$$

ove a_i sono gli autovalori di \hat{A} e P_i i relativi proiettori, con:

$$P_i = \sum_{\sigma} |\varphi_{i\sigma}\rangle \langle \varphi_{i\sigma}|$$

Quindi, ad esempio:

$$P_{+6} = |\varphi_{+6}\rangle \langle \varphi_{+6}| = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \overline{\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

e si verifica che è effettivamente un proiettore ($P^+ = P$, $P^2 = P$). Risulta inoltre:

$$P_{-3} = |\varphi_{-3}\rangle \langle \varphi_{-3}| = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} (0 \quad 1 \quad -1) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$P_{+3} = |\varphi_{+3}\rangle \langle \varphi_{+3}| = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 4 & -2 & -2 \\ -2 & 1 & 1 \\ -2 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

e si verifica che $\sum_i P_i = \mathbb{1}$.

Dunque:

$$\hat{A} = 6P_{+6} + 3P_{+3} - 3P_{-3} = \dots = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 24 & 6 & 6 \\ 6 & 6 & 24 \\ 6 & 24 & 6 \end{pmatrix} = \hat{A}$$

Vediamo ora un po' più "raffinato", ossia una matrice con autovalori degeneri.

Esercizio: Determinare autovettori e decomposizione spettrale di

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} 2 & -i & i \\ i & 2 & 1 \\ -i & 1 & 2 \end{pmatrix}$$

Soluzione:

$$\det(\hat{A} - \lambda \mathbb{1}) = 0 \Rightarrow -\lambda(3 - \lambda)^2 = 0$$

Gli autovalori sono dunque 0 e 3, del quale quest'ultimo con molteplicità 2. Continuando:

$$\hat{A}\varphi_0 = 0 \Rightarrow \begin{pmatrix} 2 & -i & i \\ i & 2 & 1 \\ -i & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ t \end{pmatrix} = 0 \Rightarrow \dots \Rightarrow \varphi_0 = \begin{pmatrix} iv \\ v \\ -v \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} i \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Per determinare gli altri due in modo un po' più originale, sfruttiamo il fatto che autovettori relativi ad autovalori distinti sono ortogonali fra loro:

$$\begin{aligned} \varphi_3 &:= \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \end{pmatrix} \quad \varphi_3 \perp \varphi_0 \Rightarrow \langle \varphi_0 | \varphi_3 \rangle = 0 \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} -i \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} (\alpha \quad \beta \quad \gamma) = 0 \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{3}} (-i\alpha + \beta - \gamma) = 0 \Rightarrow \\ &\Rightarrow \gamma = -i\alpha + \beta \Rightarrow \varphi_3 = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \beta - i\alpha \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -i \end{pmatrix} + \beta \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

A questo punto saremmo tentati di utilizzare questi due vettori come autovettori; tuttavia, essi oltre che a non essere normalizzati non sono neppure ortogonali fra loro. Scegliamone quindi uno e costruiamo a partire da quello una base ortonormale per l'autospazio relativo a φ_3 :

$$\varphi_{3,1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \varphi_{3,2} = \begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \beta - i\alpha \end{pmatrix}$$

$$\langle \varphi_{3,1} | \varphi_{3,2} \rangle = 0 \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta + \beta - i\alpha) = 0 \Rightarrow i\alpha = 2\beta \Rightarrow \varphi_{3,2} = \begin{pmatrix} -2i\beta \\ \beta \\ -\beta \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} -2i \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Dunque, gli autovettori di \hat{A} (ortonormali fra loro) sono:

$$\varphi_0 = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} i \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \varphi_{3,1} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \varphi_{3,2} = \begin{pmatrix} -2i \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Per quanto riguarda la decomposizione spettrale:

$$\hat{A} = 0P_0 + 3P_3 = 3P_3 \quad P_3 = \sum_{\sigma=1}^2 |\varphi_{3,\sigma}\rangle \langle \varphi_{3,\sigma}|$$

$$\Rightarrow P_3 = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix} + \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 4 & -2i & 2i \\ 2i & 1 & -1 \\ -2i & -1 & 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} 4 & -2i & 2i \\ 2i & 4 & 2 \\ -2i & 2 & 4 \end{pmatrix}$$

1.2.3 Operatori lineari su spazi hilbertiani a dimensione infinita

Analizziamo ora il caso $\dim \mathcal{H} = \infty$.

Dobbiamo distinguere due sottocasi: quello in cui gli operatori che consideriamo sono *limitati*, e quello in cui non sono limitati, nel senso che ora precisiamo.

Un operatore lineare A su uno spazio hilbertiano \mathcal{H} si dice *limitato* se

$$\|A\| := \sup_{\varphi \in \mathcal{H}, \varphi \neq 0} \frac{\|A\varphi\|}{\|\varphi\|} < \infty$$

In questo caso gli operatori limitati sono una “generalizzazione” delle matrici: dobbiamo dunque “generalizzare” il concetto di *autovalore*. Dovremmo poi specificare il dominio in cui gli operatori sono definiti, ma nel caso degli operatori limitati che considereremo, esso coinciderà con tutto \mathcal{H} . Al caso non limitato accenneremo soltanto.

Anche nel caso infinito-dimensionale, l'*operatore aggiunto* di un operatore limitatato A è quell'operatore A^+ tale che $\langle \varphi | A \psi \rangle = \langle A^+ \varphi | \psi \rangle \forall \varphi, \psi \in \mathcal{H}$. Si mostra che anche A^+ è un operatore limitato, e che se A e B sono operatori limitati valgono le seguenti proprietà:

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

Un operatore limitato, infine, è detto *autoaggiunto* se $A^+ = A$.

Consideriamo ora un operatore autoaggiunto A . Si definisce *spettro* di A , e lo indichiamo con $\sigma(A)$, quell'insieme di numeri reali (o complessi) tale che:

$$a \in \sigma(A) \Leftrightarrow \exists \{\varphi_n\} \text{ con } \varphi_n \in \mathcal{H}, \|\varphi_n\| = 1 : \lim_{n \rightarrow \infty} \|(A - a)\varphi_n\| = 0$$

(in realtà basterebbe solo $\|\varphi_n\| \neq 0$, ma per semplicità la scegliamo pari ad 1).

Mostriamo ora che se a è autovalore di A allora questo appartiene al suo spettro.

Essendo a autovalore esisterà un $\varphi \in \mathcal{H}$ con $\|\varphi\| \neq 0$ (e noi lo scegliamo in modo che $\|\varphi\| = 1$) tale che $A|\varphi\rangle = a|\varphi\rangle$. Prendendo dunque $\{\varphi_n\} = \{\varphi\}$:

$$(A - a)|\varphi_n\rangle = (A - a)|\varphi\rangle = 0 \Rightarrow \|(A - a)|\varphi_n\rangle\| = \|(A - a)|\varphi\rangle\| = 0$$

$$\Rightarrow \lim_{n \rightarrow \infty} \|(A - a)|\varphi_n\rangle\| = 0$$

In generale, però, non è detto che un valore spettrale sia un autovalore dell'operatore.

Valgono inoltre le seguenti proprietà, se A è un operatore autoaggiunto:

- $\sigma(A) \subseteq \mathbb{R}$
- $\sigma(A) \subseteq]-\|A\|; +\|A\|]$ se A è limitatato
- autovettori relativi ad autovalori distinti sono ortogonali fra loro

Il principio della composizione spettrale, poi, resta sempre lo stesso.

Vediamo ora qualche esempio.

Esempio: $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$; definiamo l'operatore di parità

$$(\mathcal{P}\varphi)(x) = \varphi(-x) \quad \forall \varphi(x) \in L^2(\mathbb{R})$$

Si vede subito che è limitato:

$$\|\mathcal{P}\varphi\|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(-x)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |\varphi(x)|^2 dx = \|\varphi\|^2 \Rightarrow \sup_{\varphi \in L^2(\mathbb{R}), \varphi \neq 0} \frac{\|\mathcal{P}\varphi\|}{\|\varphi\|} = \sup_{\varphi \in L^2(\mathbb{R}), \varphi \neq 0} 1 = 1 < \infty$$

Vediamo se è autoaggiunto:

$$\langle \varphi | \mathcal{P}\psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\varphi}(x) \psi(-x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\varphi}(-x) \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{(\mathcal{P}^+ \varphi)}(x) \psi(x) dx = \langle \mathcal{P}^+ \varphi | \psi \rangle$$

Dunque l'operatore di parità è autoaggiunto. Inoltre si ha anche $\mathcal{P}^2 = \mathbb{1}$, e ciò ci suggerisce che gli autovalori di \mathcal{P} siano +1 e -1. In effetti si mostra che $\sigma(\mathcal{P}) = \{+1; -1\}$.

Determiniamone gli autovettori. Se $\varphi_s(x)$ è funzione simmetrica per lo scambio $x \rightsquigarrow -x$ e $\varphi_a(x)$ è antisimmetrica per lo stesso scambio, si vede bene che queste due sono gli autovettori (autofunzioni) relative a questi due autovalori:

$$(\mathcal{P}\varphi_s)(x) = \varphi_s(x) \quad (\mathcal{P}\varphi_a)(x) = -\varphi_a(x)$$

I proiettori di quest'operatore sono:

$$P_{+1} = \frac{\mathbb{1} + \mathcal{P}}{2} \quad P_{-1} = \frac{\mathbb{1} - \mathcal{P}}{2}$$

che, fondamentalmente, simmetrizzano o antisimmetrizzano le funzioni su cui agiscono.

La decomposizione spettrale dell'operatore sarà dunque:

$$\mathcal{P} = P_{+1} - P_{-1}$$

Esempio: $\mathcal{H} = L^2(a, b)$ con $|b - a| < \infty$. Consideriamo l'operatore di posizione

$$(X\varphi)(x) = x\varphi(x)$$

Si può mostrare che per ogni $\varphi \in L^2(a, b)$ anche $X\varphi \in L^2(a, b)$; pertanto, l'operatore è definito su tutto $L^2(a, b)$. Ora, posto $M^2 = \max_{x \in [a, b]} x^2$ (che sicuramente esiste ed è finito), vediamo che quest'operatore è limitato:

$$\|X\varphi\|^2 = \int_a^b |x\varphi(x)|^2 dx = \int_a^b x^2 |\varphi(x)|^2 dx \leq M^2 \int_a^b |\varphi(x)|^2 dx = M^2 \|\varphi\|^2 \Rightarrow \frac{\|X\varphi\|}{\|\varphi\|} \leq M$$

e quindi l'operatore è limitato.

Vediamo se è autoaggiunto:

$$\begin{aligned} \langle \varphi | X\psi \rangle &= \int_a^b \overline{\varphi}(x) x \psi(x) dx = \int_a^b x \overline{\varphi(x)} \psi(x) dx = \langle X^+ \varphi | \psi \rangle \\ \Rightarrow (X^+ \varphi)(x) &= x\varphi(x) = (X\varphi)(x) \Rightarrow X^+ = X \end{aligned}$$

Mostriamo ora che X non ha autovalori:

$$(X\varphi)(x) = x_0 \varphi(x) \Rightarrow x\varphi(x) = x_0 \varphi(x) \Rightarrow (x - x_0)\varphi(x) = 0$$

Dunque, o $x_0 \notin [a, b]$ e allora $\varphi(x) = 0$, oppure $x_0 \in [a, b]$, e allora $\varphi(x) \neq 0$ per $x = x_0$ ma $\varphi(x) = 0$ per $x \neq x_0$. Ma una funzione nulla ovunque tranne che in un punto è identificata (lo avevamo detto all'inizio) con la funzione nulla. Quindi, l'unica soluzione dell'equazione è $\varphi = 0$, e pertanto X non ha autovalori.

Mostriamo ora, invece, che $\sigma(X) = [a, b]$. Sia $x_0 \in [a, a + \frac{b-a}{2}]$. Detto $L = b - a$, poniamo allora:

$$\varphi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \quad x \in [a, b] \quad \varphi_n(x) = \sqrt{\frac{n}{L}} \quad x \in \left[x_0, x_0 + \frac{L}{n} \right] \text{ o altrove}$$

La situazione è dunque la seguente:

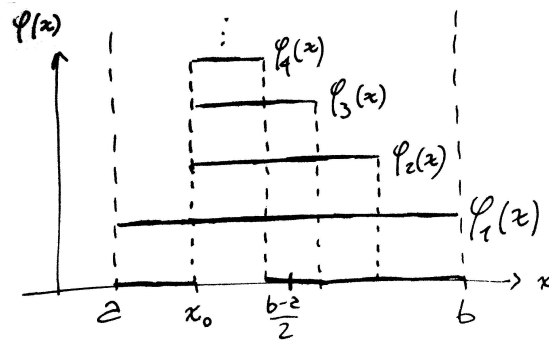


Figura 1.14: Successione φ_n

Si verifica che effettivamente $\|\varphi_n\| = 1$. Allora:

$$\|(X - x_0)\varphi_n\|^2 = \int_{x_0}^{x_0 + \frac{b-a}{n}} (x - x_0)^2 \frac{n}{L} dx = \frac{1}{3} \frac{L^2}{n^2} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$$

Si ripete analogamente la dimostrazione anche per $x_0 \in [\frac{b-a}{2}, b]$.

Nota: la successione φ_n non tende ad alcun elemento di $L^2(a, b)$ (altrimenti avremmo trovato degli autovalori). Ci chiediamo dunque: l'equazione $(X\varphi)(x) = x_0\varphi(x)$ può avere soluzioni in uno spazio più ampio di $L^2(a, b)$? La risposta è sì: la soluzione è in S^* , lo spazio delle distribuzioni temperate, ed è $\delta(x - x_0)$, ove δ è la *delta di Dirac*, che gode della proprietà fondamentale:

$$\int_a^b \delta(x - x_0)g(x)dx = g(x_0)$$

ove $g(x)$ è una funzione di prova.

Dunque:

$$(X\delta(x - x_0))(x) = x_0\delta(x - x_0)$$

la δ viene spesso detta *autofunzionale*. Quest'equazione può anche essere scritta come:

$$X|x_0\rangle = x_0|x_0\rangle$$

ove $|x_0\rangle$ rappresenta $\delta(x - x_0)$.

Gli autofunzionali godono delle seguenti proprietà:

ortonormalità generalizzata:

$$\langle x_0|y_0\rangle = \int_a^b \overline{\delta(u - x_0)}\delta(u - y_0)du = \delta(x_0 - y_0)$$

prodotto scalare con funzione:

$$\langle x_0|\varphi\rangle = \int_a^b \overline{\delta(u - x_0)}\varphi(u)du = \varphi(x_0)$$

Cerchiamo ora di ricavare la decomposizione spettrale dell'operatore autoaggiunto X .

Nel caso finito-dimensionale si aveva:

$$A = \sum_i a_i P_i$$

Nel caso di X , invece, si ha:

$$X = \int_a^b y|y\rangle\langle y|dy$$

Infatti:

$$(X\varphi)(x) = \langle x|X\varphi\rangle = \left\langle x \left| \int_a^b y|y\rangle\langle y|\varphi\rangle dy \right. \right\rangle = \int_a^b \langle x|y\rangle\langle y|\varphi\rangle y dy = \int_a^b \delta(x - y)\varphi(y)y dy = x\varphi(x)$$

Introduciamo ora la famiglia di proiettori:

$$P_y = \int_a^y |u\rangle \langle u| du$$

Si ha:

$$\begin{aligned} (P_y \varphi)(x) &= \langle x | P_y \varphi \rangle = \left\langle x \left| \int_a^y |u\rangle \langle u| \varphi \right. du \right\rangle = \int_a^y \langle x | u \rangle \langle u | \varphi \rangle du = \\ &= \int_a^y \delta(x-u) \varphi(u) du = \int_a^b \delta(x-u) \varphi(u) du \quad ***???*** = \begin{cases} \varphi(x) & \text{se } a \leq x \leq y \\ 0 & \text{se } y \leq x \leq b \end{cases} \end{aligned}$$

Il proiettore, dunque, “taglia” la funzione da y “in poi”

****INSERIRE FIGURA*****

Si verifica che effettivamente P_y è autoaggiunto e idempotente; inoltre possiamo definire il “proiettore infinitesimo”

$$dP_y = \int_a^{y+dy} |u\rangle \langle u| du - \int_a^y |u\rangle \langle u| du = |y\rangle \langle y| dy$$

Tornando alla decomposizione spettrale di X , questa può dunque essere scritta come:

$$X = \int_a^b y dP_y$$

La famiglia dei proiettori introdotta poco fa gode delle seguenti proprietà:

- se $y_1 \leq y_2$ allora $P_{y_1} P_{y_2} = P_{y_2} P_{y_1} = P_{y_1}$
- se $y = a$ allora $P_a = 0$
- se $y = b$ allora $P_a = \mathbb{1}$

Tutto ciò vale per un qualunque operatore lineare con spettro continuo, proprio come X .

Vale dunque il seguente risultato: dato un operatore A lineare limitato autoaggiunto con spettro continuo, questo è caratterizzato da una *famiglia spettrale di proiettori* P_a con le seguenti proprietà:

- se $a \leq a'$ allora $P_a P_{a'} = P_{a'} P_a = P_a$
- se $a = \inf \sigma(A)$ allora $P_a = 0$
- se $a = \sup \sigma(A)$ allora $P_a = \mathbb{1}$
- l'operatore si può rappresentare come

$$A = \int_{\sigma(A)} a dP_a$$

e, con la notazione di Dirac, $dP_a = |a\rangle \langle a| da$

Consideriamo ora il caso in cui A è un operatore non limitato. In situazioni di questo tipo si deve porre molta attenzione al dominio di definizione dell'operatore stesso.

Esempio: $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$, e X operatore di posizione:

$$(X\varphi)(x) = x\varphi(x)$$

Il dominio di X è:

$$\mathcal{D}(X) = \left\{ \varphi \in L^2(\mathbb{R}) \mid \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 |\varphi(x)|^2 dx < \infty \right\}$$

Si può dimostrare che $\mathcal{D}(X)$ è denso in $L^2(\mathbb{R})$, ma non coincide con esso.

In generale, il dominio dell'operatore autoaggiunto A^+ non coincide con quello di A . Si pone allora:

$$\mathcal{D}(A^+) = \{ \varphi \in \mathcal{H} \mid \langle \varphi | A \psi \rangle = \langle \varphi' | \psi \rangle \quad \forall |\psi\rangle \in \mathcal{D}(A) \}$$

con $\varphi' = A^+ \varphi$. Affinché A sia autoaggiunto, dunque, bisogna controllare che:

- $\mathcal{D}(A^+) = \mathcal{D}(A)$
- $A^+ \varphi = A \varphi \quad \forall \varphi \in \mathcal{D}(A) = \mathcal{D}(A^+)$

Un operatore A si dice anche *simmetrico* se:

$$\langle \varphi | A \psi \rangle = \langle A \varphi | \psi \rangle \quad \forall \varphi, \psi \in \mathcal{D}(A)$$

Consideriamo ora un operatore lineare autoaggiunto A con dominio $\mathcal{D}(A)$ denso in \mathcal{H} . Allora:

$$\sigma(A) = \sigma_d(A) \cup \sigma_c(A)$$

ove σ_d è una componente discreta e σ_c continua dello spettro; inoltre, se A ha degli autovalori questi sicuramente sono contenuti in σ_d (σ_c non contiene mai autovalori). Supponiamo ora che $\sigma(A) = \sigma_d(A)$. Allora:

$$A |\varphi_{i\sigma}\rangle = a_i |\varphi_{i\sigma}\rangle \quad \sigma_d(A) = \{a_i\}$$

e si può mostrare che:

- gli a_i sono reali
- $\langle \varphi_{i\sigma} | \varphi_{j\sigma'} \rangle = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}$
- vale la *relazione di completezza*:

$$\sum_{i,\sigma} |\varphi_{i\sigma}\rangle \langle \varphi_{i\sigma}| = \mathbb{1}$$

- vale la *decomposizione spettrale*:

$$A = \sum_i a_i P_i \quad P_i = \sum_{\sigma} |\varphi_{i\sigma}\rangle \langle \varphi_{i\sigma}|$$

e inoltre si ha $[P_i, P_j] = [P_i, A] = 0$

Se invece $\sigma(A) = \sigma_c(A)$, allora A non ha autovalori, ma possiamo scrivere l'equazione generalizzata:

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

con $|a\rangle$ autofunzionale, e si ha che:

- gli $a \in \sigma_c(A)$ sono reali
- esiste una famiglia di proiettori P_a tali che:
 - se $a \leq a'$ allora $P_a P_{a'} = P_{a'} P_a = P_a$
 - se $a = \inf \sigma(A)$ allora $P_a = 0$
 - se $a = \sup \sigma(A)$ allora $P_a = \mathbb{1}$

- vale la *relazione di completezza*:

$$\int_{\sigma(A)} |a\rangle \langle a| da = \mathbb{1}$$

- vale la *decomposizione spettrale*:

$$A = \int_{\sigma(A)} a dP_a = \int_{\sigma(A)} a |a\rangle \langle a| da$$

Capitolo 2

La meccanica quantistica

2.1 Stati e grandezze fisiche

2.1.1 Introduzione

In meccanica classica, lo stato di un sistema composto da N particelle è completamente descritto dal suo *punto rappresentativo*, ossia dal punto $(x, p) = (\vec{x}_i, \vec{p}_i)$ con $i = 1, \dots, N$ appartenente allo spazio delle fasi del sistema stesso (ove x_i rappresenta la posizione dell' i -esima particella e p_i il suo momento). Conoscendo questo punto a un certo istante t_0 , ossia conoscendo $(x(t_0), p(t_0))$, e le sue equazioni del moto (o equivalentemente, la sua lagrangiana o hamiltoniana), siamo in grado (almeno in linea di principio, cioè a meno di difficoltà “tecniche” di calcolo) di ricostruire *esattamente* tutta l'evoluzione del sistema, ossia di descrivere il moto $(x(t), p(t))$ del punto rappresentativo nello spazio delle fasi¹. Una qualunque grandezza fisica relativa al nostro sistema sarà una funzione del tipo $f(x, p)$; poiché dunque conosciamo $(x(t), p(t))$ e f , siamo in grado di predire *esattamente* il valore di una qualsiasi grandezza fisica relativa al nostro sistema.

Una tale descrizione di un sistema è detta *deterministica*.

In meccanica quantistica ciò non è più vero per via del principio di indeterminazione di Heisemberg (che tratteremo approfonditamente), secondo il quale non è possibile conoscere *esattamente e contemporaneamente* posizione e impulso di una stessa particella. Non è quindi più possibile effettuare una descrizione deterministica di un sistema. Perciò per *stato* di un sistema intenderemo la massima informazione disponibile riguardo al sistema stesso.

Ciò, ovviamente, non significa che non sia possibile fare previsioni sulla sua evoluzione: ciò che possiamo fare è darne una descrizione *probabilistica*. Questo significa che non saremo più in grado di predire il valore *esatto* del risultato della misura di una grandezza fisica, ma potremo stabilire la *probabilità* che questo risultato cada all'interno di un intervallo dato di valori. Per *stato* di un sistema, quindi, intenderemo la massima informazione disponibile riguardo al sistema stesso.

Il cambio di “mentalità” è dunque notevole, e comporterà anche che nell'elaborazione di questa nuova teoria verranno utilizzati strumenti matematici molto diversi da quelli a cui eravamo abituati sin'ora.

2.1.2 Spettro e distribuzione statistica di una grandezza fisica

Innanzitutto, affinché tutto ciò di cui parleremo possa aver senso è necessario che *data una grandezza fisica* A_O (ove “ O ” sta per “osservabile”), *si deve essere in grado di determinare l'insieme dei possibili valori che si possono ottenere da una misura della grandezza stessa, indipendentemente dallo stato del sistema*. Questo insieme si chiama *spettro*² di A_O , e lo indichiamo con $\sigma(A_O)$. Nel caso classico lo spettro di una grandezza fisica altro non è che il codominio della f .

Nel caso più generale possibile, ossia senza porre alcuna ipotesi sulla natura della grandezza fisica A_O in esame, il suo spettro potrà essere composto da una parte discreta e una continua:

$$\sigma(A_O) = \sigma_d(A_O) \cup \sigma_c(A_O)$$

¹Equivalentemente, possiamo descrivere il moto di ogni singola particella che compone il sistema.

²In altre parole, lo spettro di una grandezza fisica è l'insieme di tutti i possibili risultati che si possono ottenere dalla misura della grandezza stessa.

Ovviamente, $\sigma(A_O) \subseteq \mathbb{R}$.

Abbiamo detto poco fa che ci dobbiamo “accontentare” di una descrizione probabilistica del sistema. Ciò significa che, *detto Σ lo stato in cui si trova il sistema in esame, dobbiamo essere in grado di predire la probabilità che una misura di A_O fornisca un risultato che cada in un certo intervallo $\Delta \subset \mathbb{R}$, per ogni Δ* ; la indicheremo con $W_\Sigma^{A_O}(\Delta)$.

Questa probabilità può essere calcolata se associamo al nostro sistema una *distribuzione statistica*, ossia una funzione che rappresenta la probabilità o la densità di probabilità di un risultato, a seconda se esso si trova nella parte, rispettivamente, discreta o continua dello spettro. Indichiamo questa funzione con:

$$w_\Sigma^{A_O}(a) = \left(w_{d\Sigma}^{A_O}(a); w_{c\Sigma}^{A_O}(a) \right)$$

e dovrà godere delle seguenti proprietà (le prime tre derivano dalle proprietà generali delle probabilità e densità di probabilità di eventi):

$$1. \quad w_\Sigma^{A_O}(a) = 0 \text{ se } a \notin \sigma(A_O)$$

$$2. \quad 0 \leq w_{d\Sigma}^{A_O}(a) \leq 1, \text{ e } w_{c\Sigma}^{A_O}(a) \geq 0$$

3.

$$\sum_{a_i \in \sigma_d(A_O)} w_{d\Sigma}^{A_O}(a_i) + \int_{\sigma_c(A_O)} w_{c\Sigma}^{A_O}(a) da = 1$$

4.

$$W_\Sigma^{A_O}(\Delta) = \sum_{a_i \in \Delta \cap \sigma_d(A_O)} w_{d\Sigma}^{A_O}(a_i) + \int_{\Delta \cap \sigma_c(A_O)} w_{c\Sigma}^{A_O}(a) da$$

La relazione fra una grandezza in un determinato stato del sistema e la relativa distribuzione statistica non è univoca: data la grandezza A_O , infatti, possono esistere più sistemi che hanno la stessa distribuzione statistica ad essa relativa (ma magari le loro distribuzioni statistiche relative ad altre grandezze non saranno uguali). Inoltre, assumiamo che non solo sia possibile assegnare una distribuzione statistica a partire da uno stato (come abbiamo appena fatto), ma anche il viceversa: data una distribuzione statistica $w^{A_O}(a)$ supponiamo che esista almeno uno stato Σ con $w^{A_O}(a) = w_\Sigma^{A_O}(a)$.

2.1.3 Valor medio e fluttuazione

Possiamo adesso definire il *valor medio* della grandezza A_O nello stato Σ :

$$\langle A_O \rangle_\Sigma = \sum_{a_i \in \sigma_d(A_O)} a_i w_{d\Sigma}^{A_O}(a_i) + \int_{\sigma_c(A_O)} a w_{c\Sigma}^{A_O}(a) da$$

In altre parole, il valor medio di una grandezza può essere pensato proprio come la media dei risultati di tutte le misure effettuate su quella grandezza:

$$\langle A_O \rangle_\Sigma = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_i^{\text{exp}}$$

ove gli a_i^{exp} sono i risultati sperimentali delle misure.

A questo punto, il valor medio di una grandezza che è funzione di A_O , poniamo $f(A_O)$, sarà:

$$\langle f(A_O) \rangle_\Sigma = \sum_{a_i \in \sigma_d(A_O)} f(a_i) w_{d\Sigma}^{A_O}(a_i) + \int_{\sigma_c(A_O)} f(a) w_{c\Sigma}^{A_O}(a) da$$

Un'altra quantità di grande interesse è la cosiddetta *fluttuazione* $(\Delta A_O)_{\Sigma, \hat{a}}^2$ di A_O intorno al valore \hat{a} nello stato Σ . Questa è definita come:

$$(\Delta A_O)_{\Sigma, \hat{a}}^2 = \langle (A_O - \hat{a})^2 \rangle_\Sigma$$

In altre parole, il quadrato della fluttuazione di A_O intorno ad \hat{a} è il valor medio del quadrato di $A_O - \hat{a}$.

Dimostriamo ora un importante fatto.

Teorema: $\hat{a} \in \sigma(A_O)$ se e solo se la fluttuazione di A_O attorno ad \hat{a} può essere resa piccola a piacere, ossia se e solo se esiste una successione di stati Σ_n tali che

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (\Delta A_O)_{\Sigma_n, \hat{a}}^2 = 0$$

Dimostrazione: Assumiamo che la fluttuazione di A_O intorno ad \hat{a} possa essere resa piccola a piacere. Supponiamo dunque per assurdo che $\hat{a} \notin \sigma(A_O)$, e chiamiamo d la minima distanza di \hat{a} da $\sigma(A_O)$ (ovviamente $d > 0$). Allora:

$$(\Delta A_O)_{\Sigma, \hat{a}}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (a_i - \hat{a})^2 \geq d^2$$

ma ciò significa che la fluttuazione non può più essere resa piccola a piacere, da cui l'assurdo.

Supponiamo ora invece che $\hat{a} \in \sigma_d(A_O)$; possiamo dunque definire la seguente distribuzione statistica:

$$w_{c\Sigma}^{A_O}(a) = 0 \quad w_{d\Sigma}^{A_O}(a_i) = \begin{cases} 1 & \text{se } a_i = \hat{a} \\ 0 & \text{se } a_i \neq \hat{a} \end{cases}$$

In questo modo:

$$(\Delta A_O)_{\Sigma, \hat{a}}^2 = \sum_{a_i \in \sigma_d(A_O)} (a_i - \hat{a})^2 w_{d\Sigma}^{A_O}(a_i) = 0$$

Se invece $\hat{a} \in \sigma_c(A_O)$, consideriamo la successione di distribuzioni statistiche:

$$w_{d\Sigma_n}^{A_O}(a_i) = 0 \quad w_{c\Sigma_n}^{A_O}(a) = \begin{cases} \frac{n}{2} & \text{se } \hat{a} - \frac{1}{n} \leq a \leq \hat{a} + \frac{1}{n} \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

Allora:

$$(\Delta A_O)_{\Sigma_n, \hat{a}}^2 = \int_{\hat{a} - \frac{1}{n}}^{\hat{a} + \frac{1}{n}} (a - \hat{a})^2 \frac{n}{2} da$$

ed effettuando il cambio di variabile $\alpha = a - \hat{a}$:

$$(\Delta A_O)_{\Sigma_n, \hat{a}}^2 = \int_{-\frac{1}{n}}^{\frac{1}{n}} \alpha^2 \frac{n}{2} d\alpha = \frac{n}{2} \frac{1}{3} \left(\frac{1}{n^3} + \frac{1}{n^3} \right) = \frac{1}{3n^2} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 0$$

□

Consideriamo ora la nostra grandezza fisica A_O e uno stato Σ . Mostriamo che la fluttuazione $(\Delta A_O)_{\Sigma, a}^2$ di A_O attorno a un valore a ha un minimo per $a = \langle A_O \rangle_{\Sigma} = \bar{a}$:

$$\frac{d}{da} (\Delta A_O)_{\Sigma, a}^2 = \frac{d}{da} \langle (A_O - a)^2 \rangle_{\Sigma} = -2 \langle (A_O - a) \rangle_{\Sigma} \Rightarrow \langle (A_O - a) \rangle_{\Sigma} = 0 \Leftrightarrow a = \langle A_O \rangle_{\Sigma}$$

Inoltre:

$$\frac{d^2}{da^2} (\Delta A_O)_{\Sigma, a}^2 = 2 > 0$$

e quindi è effettivamente un minimo.

D'ora in poi, considereremo $(\Delta A_O)_{\Sigma, \bar{a}}^2$ come l'incertezza sulla misura di A_O .

2.1.4 Descrizione matematica degli stati e assiomi della meccanica quantistica

Vediamo ora con quale linguaggio matematico possiamo descrivere lo stato di un sistema. In generale, questa descrizione ci dovrà permettere di determinare la distribuzione statistica di ogni grandezza in quel dato stato. Consideriamo però il sistema più semplice possibile, ossia un sistema composto da una particella unidimensionale, cioè libera di muoversi in una direzione. Vogliamo che la nostra descrizione matematica ci permetta di:

1. riprodurre le proprietà corpuscolari del nostro sistema
2. riprodurre le proprietà ondulatorie del nostro sistema
3. incorporare il principio di indeterminazione di modo da rendere compatibili fra loro le proprietà corpuscolari e ondulatorie

Cominciamo con i primi due punti.

Le proprietà corpuscolari

Le proprietà corpuscolari della particella saranno “racchiuse” nella sua posizione e nel suo impulso. Assumiamo dunque che esistano le grandezze fisiche *posizione* X_O e *impulso* P_O e che possiamo misurarle; supporremo inoltre che $\sigma(X_O) = \sigma(P_O) = \mathbb{R}$.

Le proprietà ondulatorie

Per quello che riguarda il secondo punto, invece, le proprietà ondulatorie sono caratterizzate dai fenomeni d'interferenza, a loro volta conseguenza del principio di sovrapposizione: pensando al caso di un'onda in un fluido, la densità di intensità dell'onda è determinata dal modulo quadro della sua ampiezza, e quando due onde si sovrappongono le loro ampiezze si sommano dando luogo all'interferenza. Come abbiamo già visto nei cenni storici, l'analogo quantistico della densità di intensità di un'onda è la densità di probabilità della posizione della particella, ossia la distribuzione statistica $w_{\Sigma}^{X_O}(x)$. Per poter rendere conto delle proprietà ondulatorie della materia, dunque, dobbiamo assumere che ad ogni stato del sistema sia associata una funzione complessa $\psi(x)$, detta *funzione d'onda*, tale che:

$$w_{\Sigma}^{X_O}(x) = \frac{|\psi(x)|^2}{\int_{\mathbb{R}} |\psi(x)|^2 dx} = \frac{|\psi(x)|^2}{\|\psi\|^2}$$

ove la presenza di $\|\psi\|^2$ è necessaria per assicurare che $w_{\Sigma}^{X_O}$ sia effettivamente una distribuzione statistica. Affinché però questa sia effettivamente una quantità sensata, è necessario che $\|\psi\| < \infty$, ossia $\psi \in L^2(\mathbb{R})$.

Notiamo che se $\psi_1(x)$ e $\psi_2(x)$ sono quasi ovunque uguali, ossia se

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi_1(x) - \psi_2(x)|^2 dx = 0$$

allora le corrispondenti distribuzioni statistiche sono uguali, ossia ψ_1 e ψ_2 danno luogo alla stessa probabilità $W^{X_O}(\Delta)$ con Δ intervallo finito. Ciò accade anche per $\psi(x)$ e $\alpha\psi(x)$ con $\alpha \in \mathbb{C} \setminus \{0\}$. In altre parole, ψ e $\alpha\psi$ rappresentano lo stesso stato.

In generale, si chiama *raggio vettore* di uno spazio hilbertiano \mathcal{H} l'insieme

$$\hat{\psi} = \{\alpha\psi \mid \psi \in \mathcal{H}, \alpha \in \mathbb{C} \setminus \{0\}\}$$

Con questa definizione, possiamo enunciare il primo postulato della meccanica quantistica:

GLI STATI DI UN SISTEMA QUANTISTICO SONO DESCRITTI DA RAGGI VETTORI $\hat{\psi}$ DI $L^2(\mathbb{R})$

2.1.5 La posizione

Possiamo adesso valutare i valori medi e le fluttuazioni di X :

$$\begin{aligned} \langle X_O \rangle_{\Sigma} &= \int_{-\infty}^{+\infty} x \frac{|\psi(x)|^2}{\|\psi\|^2} dx = \frac{1}{\|\psi\|^2} \int_{-\infty}^{+\infty} x |\psi(x)|^2 dx = \frac{1}{\|\psi\|^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\psi(x)} x \psi(x) dx = \frac{1}{\|\psi\|^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\psi(x)} (X\psi)(x) dx \Rightarrow \\ &\Rightarrow \langle X_O \rangle_{\Sigma} = \frac{\langle \psi | X | \psi \rangle}{\|\psi\|^2} := \bar{x} \end{aligned}$$

ove X è l'operatore posizione, che come sappiamo su \mathbb{R} è non limitato e autoaggiunto.

Analogamente:

$$(\Delta X_O)_{\Sigma}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \bar{x})^2 \frac{|\psi(x)|^2}{\|\psi\|^2} dx = \frac{\langle \psi | (X - \bar{x})^2 | \psi \rangle}{\|\psi\|^2}$$

e per l'autoaggiuntezza di X :

$$(\Delta X_O)_{\Sigma}^2 = \frac{1}{\|\psi\|^2} \langle \psi | (X - \bar{x})(X - \bar{x}) | \psi \rangle = \frac{1}{\|\psi\|^2} \langle (X - \bar{x})\psi | (X - \bar{x})\psi \rangle = \frac{\|(X - \bar{x})\psi\|^2}{\|\psi\|^2}$$

Vogliamo ora mostrare che lo spettro della grandezza posizione coincide con quello dell'operatore posizione, ossia che $\sigma(X_O) = \sigma(X)$:

$$x \in \sigma(X_O) \Leftrightarrow \exists \{\Sigma_n\} \lim_{n \rightarrow \infty} (\Delta X_O)_{\Sigma_n, \hat{x}}^2 = 0 \Leftrightarrow \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{\|(X - \hat{x})\psi_n\|^2}{\|\psi_n\|^2} = 0 \Leftrightarrow \hat{x} \in \sigma(X)$$

in quanto l'ultimo limite è la relazione che definisce l'appartenenza di \hat{x} a $\sigma(X)$.

Possiamo quindi formulare il secondo postulato della meccanica quantistica:

**LE GRANDEZZE FISICHE DI UN SISTEMA QUANTISTICO SONO DESCRITTE DA OPERATORI
AUTOAGGIUNTI DI $L^2(\mathbb{R})$ (CON DOMINIO IVI DENSO)**

Notiamo anche che, poiché x è una variabile continua:

$$w_{\Sigma}^X(x)dx = \frac{|\psi(x)|^2}{\|\psi\|^2}dx = \frac{\langle \psi | x \rangle \langle x | \psi \rangle dx}{\|\psi\|^2} = \frac{\langle \psi | dP_x | \psi \rangle}{\|\psi\|^2}$$

ove $dP_x = |x\rangle \langle x| dx$ è il proiettore infinitesimo dell'operatore posizione. Il significato di quest'espressione è che la probabilità di trovare una particella fra x e $x + dx$ è uguale al valor medio del proiettore infinitesimo dP_x .

Sia A_O una grandezza fisica, di spettro $\sigma(A_O)$. Come abbiamo appena visto, ad essa corrisponde l'operatore autoaggiunto A con $\sigma(A) = \sigma(A_O)$. Si avrà allora che, detti P_i i proiettori di A :

$$A = \sum_i a_i P_i \quad P_i = \sum_{\sigma} |\varphi_{i\sigma}\rangle \langle \varphi_{i\sigma}| \quad \langle \varphi_{i\sigma} | \varphi_{j\sigma'} \rangle = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}$$

Possiamo allora scrivere:

$$w_{d\Sigma}^{A_O}(a_i) = \frac{\langle \psi | P_i | \psi \rangle}{\|\psi\|^2}$$

Mostriamo che questa è effettivamente una distribuzione statistica:

$$1. \ a_i \notin \sigma_d(A) \Rightarrow P_i = 0 \Rightarrow w_{d\Sigma}^{A_O}(a_i) = 0$$

$$2. \ w_{d\Sigma}^{A_O}(a_i) \in [0, 1]. \text{ Infatti, per ipotesi:}$$

$$w_{d\Sigma}^{A_O}(a_i) = \frac{1}{\|\psi\|^2} \langle \psi | \left(\sum_{\sigma} |\varphi_{i\sigma}\rangle \langle \varphi_{i\sigma}| \right) | \psi \rangle = \frac{1}{\|\psi\|^2} \sum_{\sigma} |\langle \varphi_{i\sigma} | \psi \rangle|^2 \geq 0$$

Inoltre:

$$|\psi\rangle = \sum_{i,\sigma} |\varphi_{i\sigma}\rangle \langle \varphi_{i\sigma} | \psi \rangle \Rightarrow \|\psi\|^2 = \sum_{i,\sigma} |\langle \varphi_{i\sigma} | \psi \rangle|^2 \geq \sum_{\sigma} |\langle \varphi_{1\sigma} | \psi \rangle|^2$$

e dunque:

$$w_{d\Sigma}^{A_O}(a_i) = \frac{1}{\|\psi\|^2} \sum_{\sigma} |\langle \varphi_{i\sigma} | \psi \rangle|^2 \leq \frac{1}{\|\psi\|^2} \|\psi\|^2 = 1$$

3.

$$\sum_i w_{d\Sigma}^{A_O}(a_i) = \sum_i \frac{1}{\|\psi\|^2} \sum_{\sigma} |\langle \varphi_{i\sigma} | \psi \rangle|^2 = \frac{1}{\|\psi\|^2} \|\psi\|^2 = 1$$

2.1.6 L'impulso

L'operatore associato all'impulso della particella è:

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

Per capire come agisce effettivamente su φ , esprimiamo φ in termini della sua trasformata di Fourier:

$$\tilde{\varphi}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} px} \varphi(x) dx$$

$$\left(\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar}px} \tilde{\varphi}(p) dp \right)$$

La trasformata di Fourier “canonica” non dovrebbe avere l’ \hbar , che però serve affinché p abbia effettivamente le dimensioni fisiche di un impulso:

$$\begin{aligned} [x] = L &\Rightarrow \left[\frac{p}{\hbar} \right] = L^{-1} \Rightarrow \\ \Rightarrow [p] = [\hbar] L^{-1} &= E T L^{-1} = M L^2 T^{-2} T L^{-1} = M L T^{-1} \end{aligned}$$

Dunque:

$$\begin{aligned} (P\varphi)(x) &= -i\hbar \frac{d}{dx} \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar}px} \tilde{\varphi}(p) dp = -i\hbar \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d}{dx} e^{\frac{i}{\hbar}px} \tilde{\varphi}(p) dp = \\ &= -i\hbar \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{i}{\hbar} p e^{\frac{i}{\hbar}px} \tilde{\varphi}(p) dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar}px} p \tilde{\varphi}(p) dp = p\varphi(x) \end{aligned}$$

Dunque, l’operatore P agisce su φ in modo analogo all’operatore posizione X , ma moltiplicando la φ per l’impulso p invece che per la posizione.

Ricordiamoci, inoltre, che la trasformata di Fourier è un’isometria in $L^2(\mathbb{R})$, ossia $\|\varphi\| = \|\tilde{\varphi}\|$.

A questo punto, possiamo applicare all’operatore impulso tutti i risultati che abbiamo ottenuto per l’operatore posizione X . In particolare, l’operatore P è lineare, non limitato e con dominio denso in $L^2(\mathbb{R})$:

$$\mathcal{D}(P) = \left\{ \varphi(x) \mid \int_{-\infty}^{+\infty} p^2 |\tilde{\varphi}(p)|^2 dp < \infty \right\}$$

Inoltre, è autoaggiunto, non ha autovalori e il suo spettro coincide con \mathbb{R} .

Ci possiamo dunque chiedere quali siano gli autofunzionali di quest’operatore (che nel caso di X era la δ):

$$(P\psi_{p_0})(x) = p_0 \psi_{p_0}(x)$$

Sappiamo già che quest’equazione non ha soluzioni in $L^2(\mathbb{R})$, ma nello spazio delle distribuzioni; dunque:

$$-i\hbar \frac{d}{dx} \psi_{p_0}(x) = p_0 \psi_{p_0}(x) \Rightarrow \psi_{p_0}(x) \propto e^{\frac{i}{\hbar}p_0x}$$

Per convenzione, si pone:

$$\psi_{p_0}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}p_0x} \quad \forall p_0 \in \mathbb{R}$$

Tuttavia, si ha:

$$\|\psi_{p_0}\|^2 = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^0 dx = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dx = +\infty$$

Pertanto, gli autofunzionali di P sono gli ψ_{p_0} , che però non appartengono a $L^2(\mathbb{R})$. Il fattore $1/\sqrt{2\pi\hbar}$ serve per normalizzare gli autofunzionali; posto infatti $|\psi_{p_0}\rangle = |p_0\rangle$ si ha³:

$$\langle p_0 | p'_0 \rangle = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar}(p'_0 - p_0)x} dx = \delta(p'_0 - p_0)$$

Nella notazione di Dirac, dunque, possiamo scrivere:

$$\langle x | p_0 \rangle = \psi_{p_0}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}p_0x}$$

per rappresentare gli autofunzionali di P .

Ci proponiamo adesso di ricavare la distribuzione statistica di P ; in questo modo, potremo ritrovare il principio di indeterminazione di Heisenberg moltiplicando le fluttuazioni di X e di P .

³Ricordarsi la rappresentazione integrale della δ :

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dx$$

Ci sono due modi per ricavarla; il primo è quello di “ricalcare” quanto visto per X (una sorta di “ragionamento per simmetria”):

$$w_{\Sigma}^{Po}(p) = \frac{|\tilde{\psi}(p)|^2}{||\tilde{\psi}||^2}$$

L'altro è quello di calcolare il valor medio di P :

$$\langle P \rangle_{\Sigma} = \frac{\langle \psi | P | \psi \rangle}{||\psi||^2} = \frac{1}{||\psi||^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{\psi(x)} (-i\hbar) \frac{d}{dx} \psi(x) dx$$

Esprimendo ψ in termini della sua trasformata di Fourier:

$$\begin{aligned} \langle P \rangle_{\Sigma} &= \frac{1}{||\psi||^2} \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} p' x} \overline{\tilde{\psi}(p')} (-i\hbar) \frac{d}{dx} e^{\frac{i}{\hbar} p x} \tilde{\psi}(p) dx dp' dp = \\ &= \frac{1}{||\psi||^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\psi}(p') p \tilde{\psi}(p) \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar} (p-p') x} dx dp' dp = \frac{1}{||\psi||^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{\psi}(p') p \tilde{\psi}(p) \delta(p-p') dp' dp = \\ &= \frac{1}{||\psi||^2} \int_{-\infty}^{+\infty} p |\tilde{\psi}(p)|^2 dp = \int_{-\infty}^{+\infty} p \frac{|\tilde{\psi}(p)|^2}{||\psi||^2} dp \end{aligned}$$

Quindi, per definizione di distribuzione statistica (ciò che “pesa” il valore spettrale):

$$w_{\Sigma}^{Po}(p) = \frac{|\tilde{\psi}(p)|^2}{||\psi||^2} = \frac{|\tilde{\psi}(p)|^2}{||\tilde{\psi}||^2}$$

2.1.7 Il principio di indeterminazione

A questo punto, per verificare che vale il principio di indeterminazione di Heisenberg, consideriamo uno stato generico Σ e la ψ ad esso associata. I valori medi di posizione e impulso sono:

$$\bar{x} = \langle X \rangle_{\Sigma} = \int_{-\infty}^{+\infty} x w_{\Sigma}^{Xo}(x) dx$$

$$\bar{p} = \langle P \rangle_{\Sigma} = \int_{-\infty}^{+\infty} p w_{\Sigma}^{Po}(p) dp$$

mentre le loro fluttuazioni:

$$(\Delta X)_{\Sigma}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \bar{x})^2 w_{\Sigma}^{Xo}(x) dx$$

$$(\Delta P)_{\Sigma}^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (p - \bar{p})^2 w_{\Sigma}^{Po}(p) dp$$

Vogliamo quindi dimostrare che:

$$(\Delta X)_{\Sigma} (\Delta P)_{\Sigma} \geq \frac{\hbar}{2}$$

Sfruttiamo dunque il fatto che

$$[X, P] \neq 0$$

In particolare:

$$\begin{aligned} ([X, P]\varphi)(x) &= (XP\varphi)(x) - (PX\varphi)(x) = x(-i\hbar) \frac{d}{dx} \varphi(x) + i\hbar \frac{d}{dx} (x\varphi(x)) = -i\hbar x \frac{d}{dx} \varphi(x) + i\hbar \left(\varphi(x) + x \frac{d}{dx} \varphi(x) \right) = \\ &= -i\hbar x \frac{d}{dx} \varphi(x) + i\hbar \varphi(x) + i\hbar x \frac{d}{dx} \varphi(x) = i\hbar \varphi(x) \end{aligned}$$

Dunque:

$$[X, P] = i\hbar \mathbb{1}$$

Consideriamo ora due operatori autoaggiunti generici A e B . Allora mostriamo che (usiamo anche il pedice ψ al posto di Σ):

$$(\Delta A)_{\psi} (\Delta B)_{\psi} \geq \frac{1}{2} \frac{|\langle \psi | [A, B] | \psi \rangle|}{||\psi||^2}$$

Ricordandoci innanzitutto che:

$$\langle A \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | A | \psi \rangle}{\|\psi\|^2} = \bar{a} \quad (\Delta A)_\psi^2 = \frac{\langle \psi | (A - \bar{a})^2 | \psi \rangle}{\|\psi\|^2}$$

e analogamente per B , definiamo $\delta A := A - \bar{a}$ e ugualmente per B . Allora:

$$\|\psi\|^4 (\Delta A)_\psi^2 (\Delta B)_\psi^2 = \|\psi\|^4 \frac{\langle \psi | (\delta A)^2 | \psi \rangle}{\|\psi\|^2} \frac{\langle \psi | (\delta B)^2 | \psi \rangle}{\|\psi\|^2} \Rightarrow \|\psi\|^4 (\Delta A)_\psi^2 (\Delta B)_\psi^2 = \langle \psi | (\delta A)^2 | \psi \rangle \langle \psi | (\delta B)^2 | \psi \rangle$$

Ora, poiché A e B sono autoaggiunti e $\bar{a}, \bar{b} \in \mathbb{R}$, allora anche δA e δB sono autoaggiunti. Dunque:

$$\langle \psi | (\delta A)^2 | \psi \rangle = \langle \psi | \delta A \delta A | \psi \rangle = \langle \delta A \psi | \delta A \psi \rangle = \|\delta A \psi\|^2$$

e analogamente per B . Quindi:

$$\|\psi\|^4 (\Delta A)_\psi^2 (\Delta B)_\psi^2 = \|\delta A \psi\|^2 \|\delta B \psi\|^2 \geq |\langle \delta A \psi | \delta B \psi \rangle|^2 = |\langle \psi | \delta A \delta B | \psi \rangle|^2$$

ove abbiamo usato la disuguaglianza di Schwartz.

Ora, poiché δA e δB sono autoaggiunti, consideriamo gli operatori:

$$O_- = [\delta A, \delta B] = \delta A \delta B - \delta B \delta A$$

$$O_+ = \{\delta A, \delta B\} = \delta A \delta B + \delta B \delta A$$

ove O_+ è detto *anticommutatore*. Si ha che $O_+^\dagger = O_+$ (l'anticommutatore è autoaggiunto), mentre $O_-^\dagger = -O_-$. Inoltre gli autovalori di O_+ sono reali ($\langle \psi | O_+ | \psi \rangle \in \mathbb{R}$) mentre quelli di O_- sono immaginari puri ($\langle \psi | O_- | \psi \rangle \in i\mathbb{R}$). In questo modo:

$$\delta A \delta B = \frac{1}{2}(O_+ + O_-) = \frac{1}{2}([\delta A, \delta B] + \{\delta A, \delta B\})$$

e quindi:

$$\begin{aligned} \|\psi\|^4 (\Delta A)_\psi^2 (\Delta B)_\psi^2 &\geq \left| \langle \psi | \frac{1}{2}[\delta A, \delta B] + \frac{1}{2}\{\delta A, \delta B\} | \psi \rangle \right|^2 = \frac{1}{4} \left| \underbrace{\langle \psi | [\delta A, \delta B] | \psi \rangle}_{\in i\mathbb{R}} + \underbrace{\langle \psi | \{\delta A, \delta B\} | \psi \rangle}_{\in \mathbb{R}} \right|^2 = \\ &= \frac{1}{4} |\langle \psi | [\delta A, \delta B] | \psi \rangle|^2 + \frac{1}{4} |\langle \psi | \{\delta A, \delta B\} | \psi \rangle|^2 \geq \frac{1}{4} |\langle \psi | [\delta A, \delta B] | \psi \rangle|^2 = \frac{1}{4} |\langle \psi | [A, B] | \psi \rangle|^2 \end{aligned}$$

L'ultimo passaggio è dovuto al fatto che:

$$\delta A \delta B - \delta B \delta A = (A - \bar{a})(B - \bar{b}) - (B - \bar{b})(A - \bar{a}) = AB - A\bar{b} - \bar{a}B + \bar{a}\bar{b} - (BA - \bar{b}A + \bar{a}\bar{b}) = AB - BA = [A, B]$$

(i numeri commutano sempre fra di loro, così come numeri e matrici). Dunque:

$$(\Delta A)_\psi^2 (\Delta B)_\psi^2 \geq \frac{1}{4} \frac{|\langle \psi | [A, B] | \psi \rangle|^2}{\|\psi\|^4} \Rightarrow (\Delta A)_\psi (\Delta B)_\psi \geq \frac{1}{2} \frac{|\langle \psi | [A, B] | \psi \rangle|}{\|\psi\|^2}$$

Applicando ciò al caso in cui $A = X, B = P$:

$$(\Delta X)_\psi (\Delta P)_\psi \geq \frac{1}{2} \frac{1}{\|\psi\|^2} |\langle \psi | i\hbar \mathbb{1} | \psi \rangle| = \frac{1}{2} \frac{1}{\|\psi\|^2} |i\hbar| |\langle \psi | \psi \rangle| = \frac{1}{2} \frac{1}{\|\psi\|^2} \hbar \|\psi\|^2 = \frac{\hbar}{2} \Rightarrow (\Delta X)_\psi (\Delta P)_\psi \geq \frac{\hbar}{2}$$

Consideriamo ora l'operatore impulso, e andiamo a vedere com'è la sua decomposizione spettrale. Nel caso di X , avevamo visto che:

$$X = \int_{-\infty}^{+\infty} x dP_x \quad dP_x = |x\rangle \langle x| dx \quad P_x = \int_{-\infty}^{+\infty} |u\rangle \langle u| du$$

Chiamiamo $|p\rangle$ l'autofunzionale di P , cioè la soluzione dell'equazione agli autovalori:

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

Allora:

$$\langle x|p\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px}$$

e quindi possiamo rappresentare P come:

$$P = \int_{-\infty}^{+\infty} |p\rangle \langle p| dp$$

Verifichiamo che questa rappresentazione è effettivamente corretta:

$$\begin{aligned} (P\varphi)(x) &= \langle x|P\varphi\rangle = \langle x|\int_{-\infty}^{+\infty} dp p|p\rangle \langle p|\varphi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} p \langle x|p\rangle \langle p|\varphi\rangle dp = \int_{-\infty}^{+\infty} p \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px} \tilde{\varphi}(p) dp = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} (-i\hbar) \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar}px} \right) \tilde{\varphi}(p) dp = -\frac{i\hbar}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{d}{dx} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar}px} \tilde{\varphi}(p) dp = -i\hbar \frac{d}{dx} \varphi(x) \end{aligned}$$

2.1.8 Esercizi

Vediamo ora un po' di esercizi per applicare quanto appena visto:

Esercizio: Si ha un sistema descritto dallo spazio hilbertiano $\mathcal{H} = \mathbb{C}^3$, ove si ha una grandezza fisica descritta dalla matrice:

$$C = \frac{c}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

con $c \in \mathbb{R}$. Consideriamo poi lo stato descritto da

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Determinare $\langle C \rangle_\psi$, $(\Delta C)_\psi$, $W_\psi^C(0)$, $W_\psi^C(c)$, $W_\psi^C(2c)$.

Soluzione:

$$\langle C \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | C | \psi \rangle}{\|\psi\|^2}$$

e poiché $\|\psi\| = 1$:

$$\begin{aligned} \langle C \rangle_\psi &= \langle \psi | C | \psi \rangle = \frac{c}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{c}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{3\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 3 \\ 3 \\ 3 \end{pmatrix} = \frac{c}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{c}{3} 3 = c \\ &\Rightarrow \langle C \rangle_\psi = c \end{aligned}$$

Lo si poteva vedere anche notando che $C|\psi\rangle = c|\psi\rangle$, e dunque:

$$\langle C \rangle_\psi = \frac{\langle \psi | C | \psi \rangle}{\|\psi\|^2} = \frac{\langle \psi | c | \psi \rangle}{\|\psi\|^2} = \frac{\|\psi\|^2}{\|\psi\|^2} c = c$$

Poi, poiché C è autoaggiunto e $c \in \mathbb{R}$:

$$(\Delta C)_\psi^2 = \frac{\langle \psi | (C - c)^2 | \psi \rangle}{\|\psi\|^2} = \frac{\|(C - c)\psi\|^2}{\|\psi\|^2} = 0 \Rightarrow (\Delta C)_\psi^2 = 0$$

Ora, lo spettro di C corrisponde all'insieme dei suoi autovalori; di questi uno lo conosciamo già, ed è c . Gli altri due sono entrambi nulli, perché la matrice ha rango uno (una sola riga/colonna è linearmente indipendente dalle altre), e dunque:

$$\sigma(C) = \{c, 0\}$$

ove 0 ha molteplicità doppia.

Dunque sicuramente $W_{\psi}^C(2c) = 0$, e $W_{\psi}^C(c) = 1$ perché $(\Delta C)_{\psi} = 0$ (infatti questa condizione significa che ogni volta che misuriamo C otteniamo c). Pertanto, $W_{\psi}^C(0) = 0$.⁴

Ritroviamo questi risultati attraverso il calcolo della distribuzione statistica. Sappiamo che:

$$w_{\psi}^C(c_i) = \frac{\langle \psi | P_i | \psi \rangle}{\|\psi\|^2}$$

con

$$C = \sum_i c_i P_i \quad c |\varphi_{i\sigma}\rangle = c_i |\varphi_{i\sigma}\rangle \quad P_i = \sum_{\sigma} |\varphi_{i\sigma}\rangle \langle \varphi_{i\sigma}|$$

Dell'operatore C sappiamo che $C|\psi\rangle = c|\psi\rangle$, e dunque il proiettore relativo a c è:

$$P_c = \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} (1 \quad 1 \quad 1) = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

(e infatti per la decomposizione spettrale si ha $C = cP_c + 0P_0 = cP$). Determiniamo anche P_0 . Dobbiamo trovare gli autostati $\varphi_{0,1}$, $\varphi_{0,2}$ relativi all'autovalore nullo. Risulta:

$$\varphi_{0,1} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} -2 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} \quad \varphi_{0,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Dunque:

$$P_0 = |\varphi_{0,1}\rangle \langle \varphi_{0,1}| + |\varphi_{0,2}\rangle \langle \varphi_{0,2}| = \frac{1}{6} \begin{pmatrix} -2 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} (-2 \quad 1 \quad 2) + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} (0 \quad -1 \quad 1) = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix}$$

Altro modo per determinarlo era sfruttare la relazione di completezza:

$$\sum_i P_i = \mathbb{1}$$

Quindi:

$$W_{\psi}^C(0) = \frac{\langle \psi | P_0 | \psi \rangle}{\|\psi\|^2} = \langle \psi | P_0 | \psi \rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (1 \quad 1 \quad 1) \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 2 & -1 & -1 \\ -1 & 2 & -1 \\ -1 & -1 & 2 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{9} (1 \quad 1 \quad 1) \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = 0$$

e analogamente per le altre probabilità.

Esercizio: Una particella libera in una dimensione è descritta dalla funzione d'onda:

$$\varphi(x) = N \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar} p x} e^{-\frac{|p|}{p_0}} dp$$

con $p_0 > 0$ e N costante di normalizzazione. Ovviamente, $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$ e $\varphi \in L^2(\mathbb{R})$.

Determinare la probabilità $W_{\varphi}^P(|p| \leq \bar{p})$ che una misura d'impulso della particella dia un risultato minore in

⁴Nota: il fatto che $\sigma(C) = \{c, 0\}$ significa che una misura di C darà come risultato c o 0, indipendentemente dallo stato del sistema. Nel particolare stato ψ che stiamo considerando, però, l'unico risultato possibile è c perché la fluttuazione di C attorno ad esso è nulla. Se ad esempio ripetessimo l'esercizio per lo stato

$$\psi' = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

troveremmo $\langle C \rangle_{\psi'} = c/3$: ciò significa che, anche se i soli risultati possibili di una misura sono c e 0, la loro media è $c/3$. In altre parole, una volta su tre la misura di C restituirà c e le altre due 0.

valore assoluto di una certa quantità \bar{p} .

Soluzione:

$$W_{\phi}^P(|p| \leq \bar{p}) = \int_{-\bar{p}}^{+\bar{p}} w_{\phi}^P(p) dp$$

Per determinare w_{ϕ}^P , però, dobbiamo effettuare la trasformata di Fourier della ϕ , in quanto:

$$w_{\phi}^P = \frac{|\tilde{\phi}(p)|^2}{\|\tilde{\phi}\|^2}$$

Ma poiché:

$$\phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar} px} \tilde{\phi}(p) dp$$

Allora per confronto:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \tilde{\phi}(p) = N e^{-\frac{|p|}{p_0}} \Rightarrow \tilde{\phi}(p) = N \sqrt{2\pi\hbar} e^{-\frac{|p|}{p_0}}$$

$$\|\tilde{\phi}\|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} |\tilde{\phi}(p)|^2 dp = 2\pi\hbar |N|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{2|p|}{p_0}} dp = 4\pi\hbar |N|^2 \left[-\frac{p_0}{2} e^{-\frac{2|p|}{p_0}} \right]_0^{+\infty} = 2\pi\hbar p_0 |N|^2$$

E perciò:

$$W_{\phi}^P(|p| \leq \bar{p}) = \int_{-\bar{p}}^{+\bar{p}} \frac{|\tilde{\phi}(p)|^2}{\|\tilde{\phi}\|^2} dp = \frac{2}{p_0} \int_0^{+\bar{p}} e^{-\frac{2p}{p_0}} dp = \frac{2}{p_0} \left[-\frac{p_0}{2} e^{-\frac{2p}{p_0}} \right]_0^{\bar{p}} = 1 - e^{-2\frac{\bar{p}}{p_0}} \Rightarrow W_{\phi}^P(|p| \leq \bar{p}) = 1 - e^{-2\frac{\bar{p}}{p_0}}$$

Vediamo ora un esercizio riguardo le proprietà di una particella unidimensionale nel caso in cui la sua funzione d'onda sia la più semplice possibile, ossia una funzione d'onda gaussiana.

Premettiamo un po' di considerazioni che ci semplificheranno i conti. Consideriamo la classe di integrali:

$$I(\alpha, \beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2(\xi+\beta)^2} d\xi$$

con $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$ e $\text{Re } \alpha^2 > 0$. Si può mostrare che:

$$I(\alpha, \beta) = I(\alpha, 0) = \frac{1}{\alpha} I(1, 0)$$

e

$$I(1, 0) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}$$

Altri integrali importanti sono:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \xi e^{-\alpha^2 \xi^2} d\xi = 0 \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 e^{-\alpha^2 \xi^2} d\xi = \frac{1}{2\alpha^2} \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha}$$

Esercizio: Supponiamo che la nostra particella sia descritta da uno stato $\psi(x)$ in cui la trasformata di Fourier della ψ è:

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{4}}} \sqrt{\frac{a}{\hbar}} e^{-\frac{a^2}{4\hbar^2}(p-p_0)^2}$$

ove $a > 0$ e $[a] = L$. Calcolare i valori medi e le fluttuazioni di posizione e impulso.

Soluzione: Per quanto riguarda l'impulso, innanzitutto si verifica che $\|\tilde{\psi}\|^2 = 1$. Quindi:

$$w_{\psi}^P(p) = |\tilde{\psi}(p)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{a}{\hbar} e^{-\frac{a^2}{2\hbar^2}(p-p_0)^2}$$

Quindi:

$$\langle P \rangle_{\psi} := \bar{p} = \int_{-\infty}^{+\infty} w_{\psi}^P(p) dp = p_0$$

$$(\Delta P)_\psi^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (p - \bar{p})^2 w_\psi^p(p) dp = \frac{\hbar^2}{a^2}$$

$$\Rightarrow \quad \langle P \rangle_\psi = p_0 \quad (\Delta P)_\psi = \frac{\hbar}{a}$$

Consideriamo ora la posizione. Effettuando l'antitrasformata della $\tilde{\psi}$:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar} p x} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{4}}} \sqrt{\frac{a}{\hbar}} e^{-\frac{a^2}{4\hbar^2} (p-p_0)^2} dp$$

Effettuando il cambio di variabile $p' := p - p_0$ e rinominando p' con p :

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{4}}} \sqrt{\frac{a}{\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar} (p+p_0)x} e^{-\frac{a^2}{4\hbar^2} p^2} dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{4}}} \sqrt{\frac{a}{\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} p_0 x} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar} p x - \frac{a^2}{4\hbar^2} p^2} dp$$

Cerchiamo di completare il quadrato all'esponente di e :

$$-\frac{a^2}{4\hbar^2} p^2 + \frac{i}{\hbar} p x = -\frac{a^2}{4\hbar^2} \left(p^2 - \frac{4\hbar^2}{a^2} \frac{i}{\hbar} p x \right) = -\frac{a^2}{4\hbar^2} \left(p^2 - 2 \frac{2\hbar}{a^2} i p x - \frac{4\hbar^2}{a^4} x^2 + \frac{4\hbar^2}{a^4} x^2 \right) = -\frac{a^2}{4\hbar^2} \left(p - \frac{2i\hbar}{a^2} x \right)^2 - \frac{x^2}{a^2}$$

Dunque:

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \frac{1}{(2\pi)^{\frac{1}{4}}} \sqrt{\frac{a}{\hbar}} e^{\frac{i}{\hbar} p_0 x - \frac{x^2}{a^2}} \frac{\sqrt{\pi}}{a} 2\hbar \Rightarrow \psi(x) = \left(\frac{2}{\pi a^2} \right)^{\frac{1}{4}} e^{\frac{i}{\hbar} p_0 x - \frac{x^2}{a^2}}$$

Perciò:

$$w_\psi^X(x) = \frac{|\psi(x)|^2}{\|\psi\|^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma_X} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_X^2}} \quad \text{con} \quad \sigma_X = \frac{a}{2}$$

che è una distribuzione gaussiana centrata in $x = 0$ e di deviazione standard $\sigma_X = \frac{a}{2}$. Pertanto:

$$\langle X \rangle_\psi = 0 \quad (\Delta X)_\psi = \frac{a}{2}$$

e inoltre si ha:

$$(\Delta X)_\psi (\Delta P)_\psi = \frac{a}{2} \frac{\hbar}{a} = \frac{\hbar}{2} \geq \frac{\hbar}{2}$$

Per una distribuzione gaussiana, dunque, il principio di indeterminazione di Heisemberg vale con l'uguaglianza: è perciò il tipo di distribuzione che minimizza le fluttuazioni su posizione e impulso.

2.2 Evoluzione temporale causale

Vogliamo ora studiare l'evoluzione temporale di un sistema quantistico.

Sappiamo che se eseguiamo delle misure su di un sistema, queste ne altereranno lo stato. Ciò che vogliamo fare è descrivere l'evoluzione temporale di un sistema in un intervallo di tempo nel quale non vengono effettuate misure.

Supponiamo dunque che fra un istante t_0 e uno successivo t non si eseguano misure sul sistema; se ψ_{t_0} è lo stato del sistema all'istante t_0 , vogliamo determinare ψ_t .

Particella libera in tre dimensioni Prima di addentrarci in questa trattazione, vediamo brevemente come si descrive in generale una particella libera in tre dimensioni.

In questo caso, $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$, e $\psi(\vec{x}) \in L^2(\mathbb{R}^3)$. Ovviamente si avrà:

$$\langle \phi | \psi \rangle = \int_{\mathbb{R}^3} \bar{\phi}(\vec{x}) \psi(\vec{x}) d^3x$$

$$\psi(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int_{\mathbb{R}^3} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}} \tilde{\psi}(\vec{p}) d^3p$$

$$\tilde{\psi}(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int_{\mathbb{R}^3} e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{x}} \psi(\vec{x}) d^3x$$

Anche in questo caso possiamo definire gli operatori:

$$(X_i \varphi)(\vec{x}) = x_i \varphi(\vec{x}) \quad (P_i \varphi)(\vec{x}) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i} \varphi(\vec{x})$$

che risultano sempre autoaggiunti, non limitati e con dominio denso in \mathcal{H} .

Infine, tenendo conto che:

$$[X_i, P_j] = i\hbar \delta_{ij}$$

le relazioni di indeterminazione assumono la forma:

$$(\Delta X_i)_\psi (\Delta P_j)_\psi \geq \frac{\hbar}{2} \delta_{ij}$$

Un buon esercizio per impratichirsi con queste “nuove” notazioni è quello di calcolare valori medi e fluttuazioni di posizione e impulso per ogni direzione di uno stato ψ , sapendo che:

$$\tilde{\psi}(\vec{p}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{3}{4}}} \frac{1}{\sigma_p^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{\vec{p}-\vec{p}_0}{4\sigma_p^2}} \quad \text{con} \quad \sigma_p = \frac{\hbar}{a}$$

Torniamo ora al problema dell'evoluzione temporale causale.

Quello che faremo è, fondamentalmente, postulare come valida l'equazione di Schroedinger.

Consideriamo dunque una particella in tre dimensioni con energia E e impulso \vec{p} ; le relazioni di De Broglie ci permettono di stabilire che a questa particella corrisponde un'onda piana di pulsazione ω e vettore d'onda \vec{k} tale che:

$$E = \hbar\omega \quad \vec{p} = \hbar\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}$$

Pertanto:

$$\varphi_t(x) = e^{i(\vec{k} \cdot \vec{x} - \omega t)} = e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{x} - Et)}$$

nel caso non relativistico, $E = p^2/2m$ e quindi:

$$\varphi_t(x) = e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{x} - \frac{p^2}{2m}t)}$$

In realtà sappiamo già che quest'identificazione fra una particella e un'onda piana non è del tutto corretta. Oltre ai problemi che abbiamo già visto, c'è da dire che in realtà $\varphi_t \notin \mathcal{H}$: infatti $|\varphi_t|^2 = 1$, e pertanto $\|\varphi_t\| = +\infty$. Questo problema è però superabile se consideriamo un pacchetto d'onde, invece di un'onda piana; infatti la funzione:

$$\varphi_t(\vec{x}) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{\frac{3}{2}}} \int g(p) e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{x} - \frac{p^2}{2m}t)} dp$$

appartiene a $L^2(\mathbb{R}^3)$ se il peso g è scelto “convenientemente”.

Vogliamo dunque verificare che questa sovrapposizione di onde obbedisce all'equazione di Schroedinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_t(\vec{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_t(\vec{x})$$

Ci basta però verificarlo su una singola onda piana: la linearità di quest'equazione infatti garantisce che valga il principio di sovrapposizione, ossia che se l'equazione è soddisfatta da una singola onda piana, allora lo sarà anche da una sovrapposizione di esse (cioè una combinazione lineare, o al limite un integrale con un opportuno peso come nel nostro caso). Dunque:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{x} - \frac{p^2}{2m}t)} = i\hbar \left(-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} \right) e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{x} - \frac{p^2}{2m}t)} = \frac{p^2}{2m} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p} \cdot \vec{x} - \frac{p^2}{2m}t)}$$

$$\begin{aligned}\nabla^2 e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x}-\frac{p^2}{2m}t)} &= \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x}-\frac{p^2}{2m}t)} = \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{i}{\hbar} \vec{p} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x}-\frac{p^2}{2m}t)} \right) = \\ &= -\frac{1}{\hbar^2} p^2 e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x}-\frac{p^2}{2m}t)} \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x}-\frac{p^2}{2m}t)} = -\frac{p^2}{2m} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x}-\frac{p^2}{2m}t)}\end{aligned}$$

Pertanto, effettivamente:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x}-\frac{p^2}{2m}t)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 e^{\frac{i}{\hbar}(\vec{p}\cdot\vec{x}-\frac{p^2}{2m}t)}$$

Posto dunque:

$$\left(\frac{P^2}{2m} \varphi \right) (\vec{x}) := (H\varphi)(\vec{x})$$

scriveremo l'equazione di Schroedinger nella forma:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_t(\vec{x}) = H\varphi_t(\vec{x})$$

ove l'*operatore hamiltoniano*⁵ H rappresenta l'energia totale del sistema. Si tratta di un'equazione differenziale del prim'ordine, e pertanto nota $\varphi_{t_0}(\vec{x})$ la soluzione è univocamente determinata.

La meccanica quantistica ha dunque degli aspetti deterministici (anche se ovviamente si tratta di un tipo di determinismo completamente diverso da quello della meccanica classica): il fatto che noto lo stato di un sistema a un dato istante t_0 si può determinare ogni stato relativo a un istante $t > t_0$ continua a valere, solo che le previsioni che possiamo effettuare non sono più esatte ma probabilistiche.

2.2.1 La conservazione locale della probabilità

Mostriamo ora che vale un'equazione di continuità che garantisce la conservazione locale della probabilità per la funzione d'onda. Quest'equazione sarà del tipo:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_t(\vec{x}) + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}(\vec{x}) = 0$$

ove ρ_t è la densità di probabilità, ossia:

$$\rho_t(\vec{x}) = \frac{|\psi_t(\vec{x})|^2}{\|\psi_t\|^2}$$

e \vec{j} è la “corrente di probabilità”, della quale cerchiamo adesso di determinarne la forma.

Moltiplicando l'equazione di Schroedinger per $\bar{\varphi}_t$:

$$\bar{\varphi}_t i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_t = \bar{\varphi}_t H \varphi_t$$

Scrivendo invece l'equazione complesso coniugata di quella di Schroedinger moltiplicata per φ_t :

$$-i\hbar \varphi_t \frac{\partial}{\partial t} \bar{\varphi}_t = \varphi_t (\overline{H\varphi_t})$$

Sottraendo quest'ultima dalla prima:

$$i\hbar \left(\bar{\varphi}_t \frac{\partial}{\partial t} \varphi_t + \varphi_t \frac{\partial}{\partial t} \bar{\varphi}_t \right) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\varphi_t|^2 = \bar{\varphi}_t H \varphi_t - \overline{H\varphi_t} \varphi_t \quad (2.1)$$

⁵Nel caso più generale possibile, ossia quello in cui la particella è soggetta ad un potenziale $V(\vec{x})$, l'operatore hamiltoniano è:

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

Integrando ora i due membri in \mathbb{R}^3 :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \|\varphi_t\|^2 = \langle \varphi_t | H \varphi_t \rangle - \langle H \varphi_t | \varphi_t \rangle$$

Ma H è autoaggiunto perché a sua volta lo è P , e pertanto:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \|\varphi_t\|^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial t} \|\varphi_t\|^2 = 0$$

Ciò significa che $\|\varphi_{t_0}\|^2 = \|\varphi_t\|^2$, ossia la norma di φ non varia durante l'evoluzione temporale causale del sistema. Questo non è più vero, però, se si effettuano misure sul sistema.

Ora:

$$\overline{\varphi_t} H \varphi_t - \overline{H \varphi_t} \varphi_t = \overline{\varphi_t} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \varphi_t - \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \overline{\varphi_t} \varphi_t = -\frac{\hbar^2}{2m} (\overline{\varphi_t} \nabla^2 \varphi_t - \nabla^2 \overline{\varphi_t} \varphi_t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \cdot (\overline{\varphi_t} \vec{\nabla} \varphi_t - \vec{\nabla} \overline{\varphi_t} \varphi_t)$$

Dividendo ora gli ultimi due membri della (2.1) per $\|\varphi_t\|^2$:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \frac{\|\varphi_t\|^2}{\|\varphi_t\|^2} = -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\overline{\varphi_t} \vec{\nabla} \varphi_t - \vec{\nabla} \overline{\varphi_t} \varphi_t}{\|\varphi_t\|^2} \right) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho_t(\vec{x}) = -\frac{\hbar}{2mi} \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\overline{\varphi_t} \vec{\nabla} \varphi_t - \vec{\nabla} \overline{\varphi_t} \varphi_t}{\|\varphi_t\|^2} \right)$$

Pertanto:

$$\vec{j}(\vec{x}) = \frac{\hbar}{2mi} \frac{\overline{\varphi_t} \vec{\nabla} \varphi_t - \vec{\nabla} \overline{\varphi_t} \varphi_t}{\|\varphi_t\|^2}$$

2.2.2 L'operatore di evoluzione temporale

Tuttavia, nella descrizione dell'evoluzione temporale causale di un sistema non useremo mai l'equazione di Schroedinger, perché esiste uno strumento molto più conveniente: l'*operatore di evoluzione temporale*.

Supporremo sempre che le forze che agiscono sul sistema siano conservative, e che H non dipenda dal tempo. Considerando l'equazione di Schroedinger:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_t(\vec{x}) = (H \varphi_t)(\vec{x})$$

nella notazione di Dirac:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle \vec{x} | \varphi_t \rangle &= \langle \vec{x} | H \varphi_t \rangle \quad \Rightarrow \\ \Rightarrow \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \varphi_t \rangle &= H | \varphi_t \rangle \end{aligned}$$

Dato che H non dipende dal tempo, quest'equazione è formalmente integrabile, e si verifica che:

$$| \varphi_t \rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} | \varphi_{t_0} \rangle$$

ne è una soluzione. Infatti:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \varphi_t \rangle = H e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)} | \varphi_{t_0} \rangle = H | \varphi_t \rangle$$

Poniamo quindi:

$$| \varphi_t \rangle = U(t-t_0) | \varphi_{t_0} \rangle$$

con $U(t-t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t-t_0)}$ l'operatore di evoluzione temporale. In questo linguaggio, dunque, lo stato del sistema è molto semplice da descrivere in quanto consiste nell'azione dell'operatore U su $| \varphi_{t_0} \rangle$.

Uno dei vantaggi di questa descrizione è che contiene al suo interno direttamente lo stato iniziale $| \varphi_{t_0} \rangle$.

Vediamo ora le proprietà dell'operatore di evoluzione temporale $U(\tau)$, con $\tau = t - t_0 \in \mathbb{R}$:

1. La famiglia di operatori:

$$U(\tau) = e^{-\frac{i}{\hbar}H\tau}$$

forma un gruppo unitario continuo ad un parametro. Infatti:

$$U(\tau)U^+(\tau) = e^{-\frac{i}{\hbar}H\tau}e^{\frac{i}{\hbar}H\tau} = \mathbb{1} = U^+(\tau)U(\tau)$$

Inoltre la legge di composizione è:

$$U(\tau_1)U(\tau_2) = e^{-\frac{i}{\hbar}H\tau_1}e^{-\frac{i}{\hbar}H\tau_2} = e^{-\frac{i}{\hbar}H(\tau_1+\tau_2)} = U(\tau_1 + \tau_2)$$

e risulta anche:

$$U(0) = \mathbb{1} \quad U(\tau)^{-1} = U(-\tau) = U^+(\tau)$$

2. Si ha:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \tau} U(\tau)|_{\tau=0} = H$$

ove H è in questo caso detto *generatore* del gruppo

A questo punto possiamo enunciare il terzo postulato della meccanica quantistica:

SE TRA GLI ISTANTI t_0 E t NON VENGONO EFFETTUATE MISURE SUL SISTEMA, L'EVOLUZIONE TEMPORALE DEL SISTEMA STESSO È DESCRITTA DELL'OPERATORE UNITARIO $U(t, t_0)$

Ciò significa che se $|\varphi_{t_0}\rangle$ è l'elemento dello spazio hilbertiano che rappresenta il sistema all'istante t_0 , e analogamente per $|\varphi_t\rangle$, allora:

$$|\varphi_t\rangle = U(t, t_0)|\varphi_{t_0}\rangle$$

Se il sistema è conservativo, $U(t, t_0) = U(t - t_0)$, e come appena detto gli $U(t - t_0)$ formano un gruppo.

Ora, come si usa in pratica l'operatore U ?

1. Si risolve l'equazione agli autovalori dell'operatore hamiltoniano. Supponendo ad esempio che lo spettro di H sia discreto:

$$H|\varphi_{i\sigma}\rangle = E_i|\varphi_{i\sigma}\rangle \quad \text{con} \quad \langle\varphi_{i\sigma}|\varphi_{j\sigma'}\rangle = \delta_{ij}\delta_{\sigma\sigma'} \quad \sigma(H) = \{E_i\}$$

2. Sviluppiamo $|\psi_{t_0}\rangle$ nella base $\{|\varphi_{i\sigma}\rangle\}$:

$$|\psi_{t_0}\rangle = \sum_{i,\sigma} |\varphi_{i\sigma}\rangle \langle\varphi_{i\sigma}|\psi_{t_0}\rangle$$

3. A questo punto, sfruttando la linearità di U :

$$|\psi_t\rangle = U(t - t_0)|\psi_{t_0}\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)} \sum_{i,\sigma} |\varphi_{i\sigma}\rangle \langle\varphi_{i\sigma}|\psi_{t_0}\rangle = \sum_{i,\sigma} e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)} |\varphi_{i\sigma}\rangle \langle\varphi_{i\sigma}|\psi_{t_0}\rangle$$

Ora, poiché $f(H)|\varphi_{i\sigma}\rangle = f(E_i)|\varphi_{i\sigma}\rangle$ (lo si dimostra tramite sviluppo in serie di Taylor di f):

$$|\psi_t\rangle = \sum_{i,\sigma} e^{-\frac{i}{\hbar}E_i(t-t_0)} |\varphi_{i\sigma}\rangle \langle\varphi_{i\sigma}|\psi_{t_0}\rangle$$

Vediamo un'applicazione:

Esercizio: sia $\mathcal{H} = \mathbb{C}^3$, e:

$$H = \hbar\omega_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

con ω_0 costante reale non nulla. Supponiamo che all'istante t_0 il sistema sia descritto da:

$$|\psi_{t_0}\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Determinare $|\psi_t\rangle$. Data inoltre la grandezza fisica A rappresentata da:

$$A = a \begin{pmatrix} 1 & 0 & -i \\ 0 & 1 & 0 \\ i & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

determinare $\langle A \rangle_{\psi_t}$, $W_{\psi_t}^A(0)$ e $W_{\psi_t}^A(> 2a)$.

Soluzione:

1. Determiniamo gli autovalori e gli autovettori di H :

$$\det(H - \lambda \mathbb{I}) = (2\hbar\omega_0 - \lambda)[(\hbar\omega_0 - \lambda)^2 - \hbar^2\omega_0^2] \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow (2\hbar\omega_0 - \lambda)(\lambda^2 - 2\hbar\omega_0\lambda) = 0$$

Dunque:

$$E_1 = \lambda_1 = 0 \quad E_2 = \lambda_2 = 2\hbar\omega_0$$

ove λ_2 ha molteplicità 2, e λ_1 non è degenere. Risulta che gli autovettori sono:

$$|\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad |\varphi_{2,1}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\varphi_{2,2}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

2.

$$|\psi_{t_0}\rangle = |\varphi_1\rangle \langle \varphi_1 | \psi_{t_0} \rangle + |\varphi_{2,1}\rangle \langle \varphi_{2,1} | \psi_{t_0} \rangle + |\varphi_{2,2}\rangle \langle \varphi_{2,2} | \psi_{t_0} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_1\rangle + |\varphi_{2,1}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_{2,2}\rangle$$

3.

$$\begin{aligned} |\psi_t\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)} \left(\frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_1\rangle + |\varphi_{2,1}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_{2,2}\rangle \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_1\rangle + \underbrace{e^{-2i\omega_0(t-t_0)}}_{:=\eta(t)} \left(|\varphi_{2,1}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |\varphi_{2,2}\rangle \right) = \\ &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} + \eta(t) \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1 \\ 1/2 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} + \eta(t) \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix} \right] \end{aligned}$$

Cioè:

$$|\psi_t\rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \eta(t) \\ 2\eta(t) \\ -1 + \eta(t) \end{pmatrix}$$

A questo punto:

$$\langle A \rangle_{\psi_t} = \frac{\langle \psi_t | A | \psi_t \rangle}{||\psi_t||^2}$$

Risulta $||\psi_t||^2 = ||\psi_{t_0}||^2 = 2$ (nell'evoluzione causale la norma dello stato non varia), e inoltre:

$$\begin{aligned} \langle \psi_t | A | \psi_t \rangle &= \frac{1}{2} (1 + \bar{\eta} \quad 2\bar{\eta} \quad -1 + \bar{\eta}) a \begin{pmatrix} 1 & 0 & -i \\ 0 & 1 & 0 \\ i & 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \eta(t) \\ 2\eta(t) \\ -1 + \eta(t) \end{pmatrix} = \\ &= \frac{a}{4} (1 + \bar{\eta} \quad 2\bar{\eta} \quad -1 + \bar{\eta}) \begin{pmatrix} 1 + i + (1 - i)\eta \\ 2\eta \\ -1 + i + (1 + i)\eta \end{pmatrix} = \frac{a}{4} [8 + 2i(\bar{\eta} - \eta)] \end{aligned}$$

Ora:

$$\eta = e^{-2i\omega_0(t-t_0)} \Rightarrow \bar{\eta} - \eta = 2i \sin[2\omega_0(t-t_0)]$$

E dunque:

$$\langle A \rangle_{\psi_t} = \frac{1}{2} \frac{a}{4} (8 - 4 \sin[2\omega_0(t-t_0)]) = a \left(1 - \frac{1}{2} \sin[2\omega_0(t-t_0)] \right)$$

Gli autovalori di A risultano:

$$a_1 = 0 \quad a_2 = a \quad a_3 = 2a \Rightarrow \sigma(A) = \{0, a, 2a\}$$

e i relativi autostati sono:

$$|\varphi_{a_1}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -i \end{pmatrix} \quad |\varphi_{a_2}\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |\varphi_{a_3}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ i \end{pmatrix}$$

Possiamo dunque dire senza dubbio che $W_{\psi_t}^A(> 2a) = 0$.

Infine:

$$W_{\psi_t}^A(0) = \frac{\langle \psi_t | P_{a_1} | \psi_t \rangle}{\| \psi_t \|^2} \quad \text{con} \quad P_{a_1} = |\varphi_{a_1}\rangle \langle \varphi_{a_1}|$$

Pertanto:

$$W_{\psi_t}^A(0) = \frac{\langle \psi_t | \varphi_{a_1} \rangle \langle \varphi_{a_1} | \psi_t \rangle}{\| \psi_t \|^2} = \frac{|\langle \varphi_{a_1} | \psi_t \rangle|^2}{\| \psi_t \|^2}$$

e poiché:

$$\langle \varphi_{a_1} | \psi_t \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 & -i \end{pmatrix} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1+\eta \\ 2\eta \\ -1+\eta \end{pmatrix} = \frac{1}{2\sqrt{2}} (1-i+(1+i)\eta) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow |\langle \varphi_{a_1} | \psi_t \rangle|^2 = \frac{1}{8} (1-i+(1+i)\eta)(1+i+(1-i)\bar{\eta}) = \frac{1}{8} (4+2i(\bar{\eta}-\eta)) = \frac{1}{2} (1-\sin[2\omega_0(t-t_0)])$$

Allora:

$$W_{\psi_t}^A(0) = \frac{1}{4} (1-\sin[2\omega_0(t-t_0)])$$

2.2.3 Buca infinita di potenziale

Consideriamo una particella unidimensionale con:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(X)$$

con V della forma:

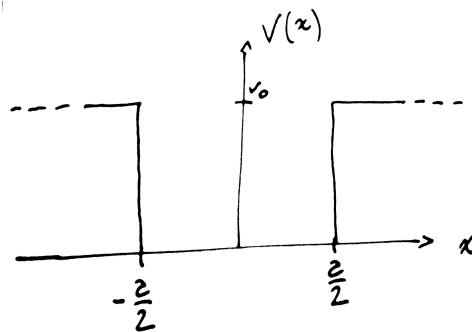


Figura 2.1: Buca di potenziale

$$V(x) = \begin{cases} 0 & |x| \leq \frac{a}{2} \\ v_0 & |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

con $v_0 > 0$. Per semplicità, consideriamo il sistema con $v_0 = +\infty$; possiamo approssimarci alla situazione in due modi:

1. Prendiamo $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$, v_0 finito e poi prendiamo il limite $v_0 \rightarrow +\infty$
2. Consideriamo $v_0 = +\infty$ e pertanto $\mathcal{H} = L^2(-a/2; a/2)$ e:

$$H = \frac{P^2}{2m} \quad (H\varphi)(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x)$$

Si avrà inoltre che il dominio di H è:

$$\mathcal{D}(H) = \left\{ \varphi, \varphi' \in L^2\left(-\frac{a}{2}; \frac{a}{2}\right) : \varphi\left(-\frac{a}{2}\right) = \varphi\left(\frac{a}{2}\right) = 0 \right\}$$

(si verifica che con queste condizioni H è autoaggiunto; inoltre quest'ultima condizione significa che la particella non può uscire dalla buca)

Per adesso seguiamo il secondo approccio.

Consideriamo l'equazione agli autovalori per H :

$$(H\varphi_E)(x) = E\varphi_E(x) \quad \Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_E(x) = E\varphi_E(x)$$

Dunque:

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi_E(x) + \frac{2m}{\hbar^2} E \varphi_E(x) = 0 \quad \varphi\left(\pm \frac{a}{2}\right) = 0$$

La soluzione sarà dunque del tipo:

$$\varphi_E(x) = c \sin(kx) + c' \cos(kx) \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

E inoltre:

$$\begin{cases} \varphi\left(\frac{a}{2}\right) = 0 \\ \varphi\left(-\frac{a}{2}\right) = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} c \sin\left(k\frac{a}{2}\right) + c' \cos\left(k\frac{a}{2}\right) = 0 \\ -c \sin\left(k\frac{a}{2}\right) + c' \cos\left(k\frac{a}{2}\right) = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{pmatrix} \sin\left(k\frac{a}{2}\right) & \cos\left(k\frac{a}{2}\right) \\ -\sin\left(k\frac{a}{2}\right) & \cos\left(k\frac{a}{2}\right) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c \\ c' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Se il determinante della matrice fosse non nullo, si dovrebbe necessariamente avere $c = c' = 0$; pertanto il determinante della matrice dev'essere nullo, ossia:

$$2 \sin\left(k\frac{a}{2}\right) \cos\left(k\frac{a}{2}\right) = \sin(ka) = 0$$

Troviamo quindi delle autofunzioni se e solo se $ka = n\pi$ con n naturale diverso da 0. Dunque:

$$ka = n\pi \quad \Rightarrow \quad E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2$$

L'energia E della particella assume *solo* valori *discreti*. Pertanto $\sigma(H) = \{E_n\}$, ossia lo spettro dell'operatore H è discreto. È anche non degenere:

$$-c \sin\left(\frac{n}{2}\pi\right) + c' \cos\left(\frac{n}{2}\pi\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} n \text{ pari} \Rightarrow c = 0 \Rightarrow \varphi_E(x) \propto \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \\ n \text{ dispari} \Rightarrow c' = 0 \Rightarrow \varphi_E(x) \propto \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \end{cases}$$

Le costanti di proporzionalità si fissano ponendo $\|\varphi_E\| = 1$. Risulta:

$$\varphi_{E_n}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \quad \varphi_{E_n}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

Pertanto $\{|\varphi_{E_n}\rangle\}$ è una base ortonormale di $\mathcal{H} = L^2\left(-\frac{a}{2}; \frac{a}{2}\right)$. In particolare risulterà:

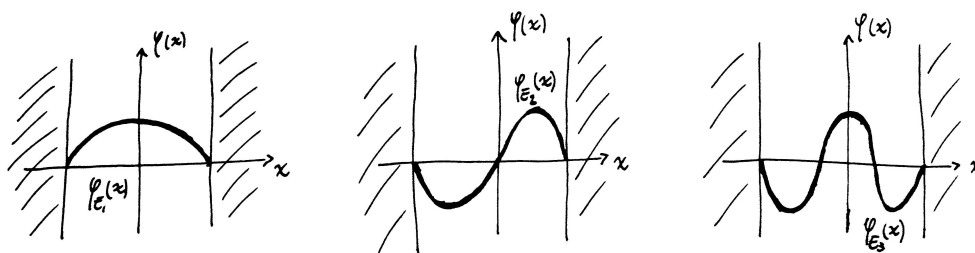


Figura 2.2: Esempi di elementi della base ortonormale

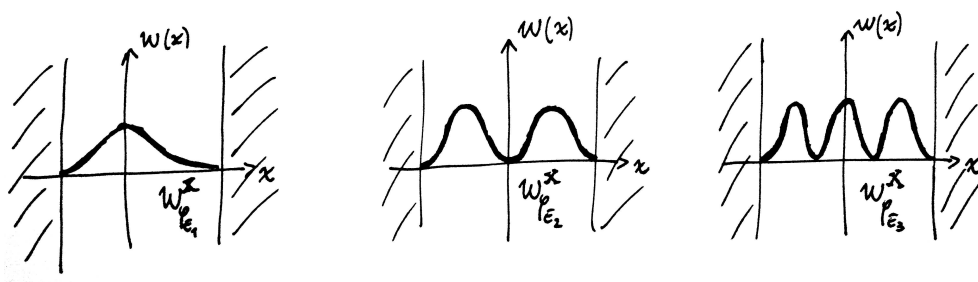


Figura 2.3: Esempi delle relative distribuzioni statistiche

Confrontiamo dunque caso classico e quantistico:

- Nel caso classico l'energia è $E = p^2/2m \geq 0$, e ha spettro continuo; nel caso quantistico, invece, l'energia ha spettro discreto e non degenera, ed esiste un'energia minima positiva (rispetto allo zero del caso classico; ciò che conta infatti sono le differenze di energia, non i valori assoluti)
- In entrambi i casi la particella è confinata fra le posizioni $-a/2$ e $a/2$, ossia esiste una regione “proibita” ($|x| > a/2$)
- Se n è molto grande, la distribuzione statistica della posizione sarà del tipo:

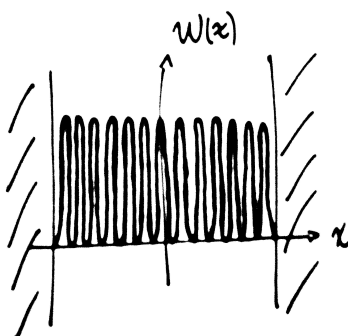


Figura 2.4: Distribuzione statistica considerata

Ha senso dunque prendere il valor medio di queste oscillazioni, che risulta pari a $1/a$. Considerando dunque il limite $n \rightarrow \infty$ il valor medio di w^x è costante, come nel caso classico

Energia a spettro continuo

Vogliamo ora analizzare il problema dell'evoluzione temporale di una particella libera quando $\sigma(H)$ è continuo. In questo caso H non avrà autovalori, ma autofunzionali. Ripercorrendo i passi che avevamo già visto:

1.

$$H|\varphi_{E,\sigma}\rangle = E|\varphi_{E,\sigma}\rangle$$

ove σ è l'indice (discreto) di degenerazione, E è un valore spettrale e $|\varphi_{E,\sigma}\rangle$ è un autofunzionale. Si avrà inoltre:

$$\langle \varphi_{E,\sigma} | \varphi_{E',\sigma'} \rangle = \delta_{\sigma\sigma'} \delta(E - E')$$

2. Scriviamo l'autostato $|\psi_{t_0}\rangle$ come combinazione lineare di autofunzionali:

$$|\psi_{t_0}\rangle = \sum_{\sigma} \int |\varphi_{E,\sigma}\rangle \langle \varphi_{E,\sigma} | \psi_{t_0} \rangle dE$$

3. Facciamo agire l'operatore di evoluzione temporale su $|\psi_{t_0}\rangle$:

$$|\psi_t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)} |\psi_{t_0}\rangle = \sum_{\sigma} \int e^{-\frac{i}{\hbar}E(t-t_0)} |\varphi_{E,\sigma}\rangle \langle \varphi_{E,\sigma} | \psi_{t_0} \rangle dE$$

Esempio: Nel caso di una particella libera in una dimensione si ha:

$$\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}) \quad H = \frac{P^2}{2m} \quad (H\varphi)(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi(x)$$

Dunque:

$$(H\varphi_E)(x) = E\varphi_E \quad \Rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_E(x) = E\varphi_E(x) \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dx^2} \varphi_E(x) + \frac{2m}{\hbar^2} E \varphi_E(x) = 0 \quad \Rightarrow \quad \varphi_E(x) = c_+ e^{ikx} + c_- e^{-ikx}$$

con $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$. Si deve dunque avere $E \geq 0$: se infatti fosse $E < 0$ allora k sarebbe immaginario, e la φ_E sarebbe una combinazione lineare di esponenziali reali, che all'infinito divergerebbero. Dunque:

$$\sigma(H) = \{E \geq 0\}$$

ed è continuo con degenerazione doppia (fissata E , e^{ikx} e e^{-ikx} sono due soluzioni linearmente indipendenti dell'equazione).

Supponiamo dunque che all'istante t_0 la distribuzione dei momenti sia:

$$\tilde{\varphi}_{t_0}(p) = \frac{1}{(2\pi)^{1/4}} \frac{1}{\sqrt{\sigma_p}} e^{-\frac{(p-p_0)^2}{4\sigma_p^2}} \quad \sigma_p = \frac{\hbar}{a}$$

(detto *pacchetto d'onda gaussiano*) e dunque:

$$\varphi_{t_0}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar}px} \tilde{\varphi}_{t_0}(p) dp$$

Dovremmo dunque decomporre questo pacchetto in autofunzionali dell'energia. La φ_{t_0} , però, è già espressa come "combinazione lineare (continua)" di funzionali del tipo e^{ikx} con $k = p/\hbar$. Verifichiamolo:

$$H e^{\frac{i}{\hbar}px} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} e^{\frac{i}{\hbar}px} = \frac{p^2}{2m} e^{\frac{i}{\hbar}px} = E e^{\frac{i}{\hbar}px}$$

con E valore spettrale. A questo punto, dunque:

$$\varphi_t(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m}(t-t_0)} e^{\frac{i}{\hbar}px} \tilde{\varphi}_{t_0}(p) dp$$

Calcoliamo dunque valori medi e fluttuazioni di posizione e impulso; notiamo innanzitutto che si può anche scrivere (poniamo per semplicità $t_0 = 0$):

$$\varphi_t(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar}px} \tilde{\varphi}_t(p) dp \quad \text{con} \quad \tilde{\varphi}_t(p) = e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t} \tilde{\varphi}_{t_0}(p)$$

Poiché dunque la nuova $\tilde{\varphi}_t$ è uguale a $\tilde{\varphi}_{t_0}$ per un fattore di fase, allora si avrà:

$$w_t^P(p) = \frac{|\tilde{\varphi}_t(p)|^2}{||\tilde{\varphi}_t(p)||^2} = \frac{|\tilde{\varphi}_{t_0}(p)|^2}{||\tilde{\varphi}_{t_0}(p)||^2} = w_{t_0}^P(p)$$

ossia, la distribuzione statistica degli impulsi non cambia con l'evoluzione del sistema: $\langle P \rangle_t = p_0 = \langle P \rangle_{t_0}$ e $(\Delta P)_t = (\Delta P)_{t_0} = \hbar/a$. Questa è la versione “quantistica” della legge d'inerzia.

Per quello che invece riguarda la posizione, risulta:

$$\varphi_t(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/4}} e^{i\varphi} e^{\frac{i}{\hbar} p_0 x} \frac{1}{\sqrt{\sigma_X(t)}} e^{-\frac{(x - \frac{p_0}{m}t)^2}{a^2 \left(1 + i \frac{2\hbar}{ma^2}t\right)}}$$

con:

$$\varphi = -\theta - \frac{p_0^2}{2m\hbar} \quad \tan(2\theta) = \frac{2\hbar}{ma^2}t \quad \sigma_X(t) = \frac{a}{2} \sqrt{1 + \frac{4\hbar^2}{m^2 a^4}t^2}$$

Dunque:

$$w_t^X(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{\sigma_X(t)}} e^{-\frac{(x - \frac{p_0}{m}t)^2}{2\sigma_X^2(t)}}$$

La distribuzione statistica della posizione è dunque ancora una distribuzione gaussiana, centrata in $\frac{p_0}{m}t$ e di deviazione standard $\sigma_X(t)$. Quindi:

$$\langle X \rangle_t = \frac{p_0}{m}t \quad (\Delta X)_t = \sigma_X(t) = \frac{a}{2} \sqrt{1 + \frac{4\hbar^2}{m^2 a^4}t^2}$$

Il fatto che $\langle X \rangle_t = (p_0/m)t$ riflette il comportamento “classico” della particella libera (si muove con velocità costante p_0/m). Il fatto che $(\Delta X)_t$ aumenta al passare del tempo, invece, è noto col nome di *sparpagliamento del pacchetto*.

Per t molto grande, si ha:

$$\Delta X \simeq \frac{a}{2} \frac{2\hbar}{ma^2}t = \frac{\hbar}{ma}t = \frac{\Delta P}{m}t$$

Pertanto, anche conoscendo molto bene l'impulso iniziale della particella, la sua incertezza si “amplificherà” in ΔX .

Se consideriamo il relativo sistema classico, si avrà $x = vt$; supponendo di avere un'incertezza Δv nella misura della velocità, allora quella sulla posizione sarà $\Delta x = (\Delta v)t$: a livello quantistico succede esattamente la stessa cosa, a patto di identificare (ed è ragionevolissimo) $\Delta P/m$ con l'incertezza sulla velocità della particella.

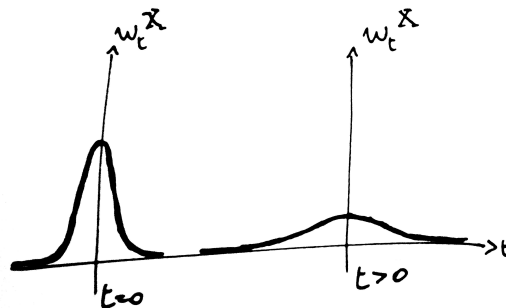


Figura 2.5: Sparpagliamento del pacchetto

Chiaramente a livello fisico, lo sparpagliamento del pacchetto corrisponde a una perdita d'informazione sulla posizione della particella.

2.3 Sistemi unidimensionali

2.3.1 Potenziale costante a tratti

Consideriamo dunque una particella unidimensionale soggetta a un potenziale costante a tratti, ossia del tipo:

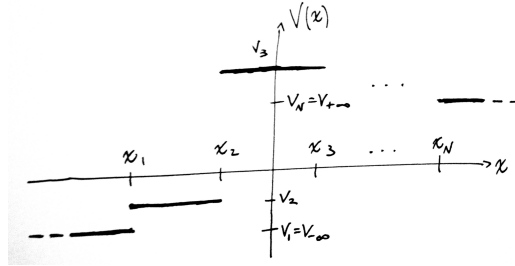


Figura 2.6: Potenziale costante a tratti

In questo caso il problema si appropia nel modo seguente:

1. Si risolve l'equazione agli autovalori dell'hamiltoniano:

$$(H\varphi_E^{(i)})(x) = E\varphi_E^{(i)}(x)$$

con E fissato, per ogni intervallo ($i = 1, \dots, N+1$)

2. Si "incollano" le soluzioni nei punti x_i (i "gradini") con le seguenti condizioni di raccordo:

- continuità della $\varphi_E(x)$ e della sua derivata prima
- limitatezza della $\varphi_E(x)$ per $x \rightarrow \pm\infty$

Supponiamo infatti che φ_E' sia discontinua in x_i ; allora:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_E(x) + V(x) \varphi_E(x) = E \varphi_E(x) \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dx^2} \varphi_E(x)|_{x_i} \propto \delta(x - x_i)$$

e pertanto l'equazione non potrebbe essere soddisfatta.

Assumiamo ora che $V_{-\infty} \leq V_{+\infty}$, e poniamo $V_0 = \min_k V_k$. Possiamo distinguere tre casi:

1. $E > V_{+\infty}$
2. $V_{-\infty} < E < V_{+\infty}$
3. $V_0 < E < V_{-\infty}$

Consideriamo dunque l'equazione agli autovalori per $\varphi_E^{(i)}$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi_E^{(i)}(x) + V_i \varphi_E^{(i)}(x) = E \varphi_E^{(i)}(x) \quad \Rightarrow \quad \frac{d^2}{dx^2} \varphi_E^{(i)}(x) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_i) \varphi_E^{(i)}(x) = 0$$

Poniamo dunque:

$$k_i = \frac{\sqrt{2m(E - V_i)}}{\hbar}$$

che sarà una quantità reale o immaginaria a seconda del segno di $E - V_i$.

Se $E \geq V_i$ allora k_i è reale, e dunque:

$$\varphi_E^{(i)}(x) = c_+^{(i)} e^{ik_i x} + c_-^{(i)} e^{-ik_i x}$$

Se invece $E < V_i$, k_i è immaginario, e poniamo:

$$k_i = -i\chi_i \quad \text{con} \quad \chi_i = \frac{\sqrt{2m(V_i - E)}}{\hbar}$$

e dunque:

$$\varphi_E^{(i)}(x) = c_+^{(i)} e^{\chi_i x} + c_-^{(i)} e^{-\chi_i x}$$

Dunque, a seconda se l'energia è maggiore o minore del potenziale di uno dei vari intervalli, la soluzione sarà oscillante o una combinazione lineare di esponenziali reali.

Ora, se $E > V_{+\infty}$, sicuramente $\varphi_E^{(+\infty)}(x)$ è una funzione oscillante, e dunque non diverge all'infinito (a maggior ragione ciò varrà anche per V_0 e $V_{-\infty}$); pertanto, nel caso $E > V_{+\infty}$ la φ_E è sicuramente limitata per $x \rightarrow \pm\infty$.

Se invece $V_{-\infty} < E < V_{+\infty}$, su $V_{-\infty}$ abbiamo ancora una soluzione oscillante (dunque limitata), mentre dobbiamo richiedere che su $V_{+\infty}$ la combinazione lineare di esponenziali reali sia limitata: affinché ciò accada è necessario che $c_+^{(+\infty)} = 0$.

Nell'ultimo caso, dunque, si avrà una combinazione lineare di esponenziali reali sia su $V_{-\infty}$ che su $V_{+\infty}$. Pertanto si dovrà avere $c_+^{(+\infty)} = c_-^{(-\infty)} = 0$.

All'inizio, dunque, per determinare φ_E servono $2(N+1)$ costanti (due per ogni intervallo); poiché nel caso $V_{-\infty} < E < V_{+\infty}$ in ogni intervallo dobbiamo porre una condizione sulle costanti, in questo caso ne saranno necessarie $2N+1$. Nell'ultimo, invece, saranno $2N$.

Ricapitolando:

situazione	condizioni	numero di costanti
$E > V_{+\infty}$	nessuna	$2N+2$
$V_{-\infty} < E < V_{+\infty}$	$c_+^{(+\infty)} = 0$	$2N+1$
$V_0 < E < V_{-\infty}$	$c_+^{(+\infty)} = c_-^{(-\infty)} = 0$	$2N$

Poniamo ora le condizioni di raccordo. Queste saranno $2N$ (due condizioni per ogni x_i , una per φ_E e una per φ'_E), e in particolare saranno equazioni lineari nei coefficienti $c_{\pm}^{(i)}$. Pertanto se $E > V_{+\infty}$ avremo al netto due costanti ($2N+2-2N$), e quindi la soluzione finale φ_E dipenderà da due costanti, e dunque E è un valore spettrale con degenerazione 2. Se invece $V_{-\infty} < E < V_{+\infty}$ avremo al netto una costante ($2N+1-2N$), e quindi E è un valore spettrale non degenero. Infine, se $V_0 < E < V_{-\infty}$, le $2N$ condizioni di raccordo possono essere scritte come l'azione di una matrice $M(E)$ dipendente dall'energia su un multipletto contenente le costanti:

$$M(E)\hat{c} = 0 \quad \hat{c} = \begin{pmatrix} c_+^{(i)} \\ c_-^{(i)} \end{pmatrix}$$

Questo sistema ha sempre la soluzione triviale $\hat{c} = 0$, a meno che $\det M(E) = 0$, nel qual caso la soluzione non è banale, e corrisponde a uno spettro discreto $\{E_n\}$ non degenero.

Possiamo dunque concludere che se $V(x)$ è costante a tratti e soddisfa le ipotesi che abbiamo posto, allora:

$$\sigma(H) = \sigma_c(H) + \sigma_d(H)$$

ove:

$$\sigma_c(H) = \begin{cases} E > V_{+\infty} & \text{degenerazione 2} \\ V_{-\infty} < E < V_{+\infty} & \text{non degenero} \end{cases}$$

Il metodo della fase stazionaria

Prima di vedere delle applicazioni, riconsideriamo un attimo l'evoluzione temporale di una particella unidimensionale. Avevamo visto che:

$$\psi_{t_0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{i}{\hbar} p x} \tilde{\psi}(p) dp \Rightarrow \psi_t(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i}{\hbar} \frac{p^2}{2m} t} e^{\frac{i}{\hbar} p x} \tilde{\psi}(p) dp \Rightarrow \langle X \rangle_t = \frac{p_0}{m} t$$

Ci chiediamo: è possibile arrivare a questo risultato senza fare la marea di conti che “normalmente” dovremmo fare?

Innanzitutto possiamo scrivere:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \hbar\omega \quad p = \hbar k \quad \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \quad \psi_t(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(kx - \omega t)} c(k) dk \quad (2.2)$$

con $c(k) \propto \tilde{\psi}(p)$; si tratta di una sovrapposizione di onde piane. La velocità di fase di queste onde è:

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{p}{2m} \simeq \frac{p_0}{2m}$$

(l'ultimo passaggio è dovuto al fatto che la distribuzione delle onde è piccata intorno a p_0); ciò significa che la velocità di ogni singola onda è la metà di quella di tutto il pacchetto.

La velocità di gruppo, invece, è:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d}{dk} \left(\frac{\hbar}{2m} k^2 \right) = \frac{\hbar}{m} k = \frac{p}{m} \simeq \frac{p_0}{m}$$

Esiste un altro metodo per determinare $\langle X \rangle$ a partire dalla (2.2), detto *principio della fase stazionaria*:

1. Si determina la fase:

$$\varphi = kx - \omega t$$

2. Cerchiamo i valori di x e t che rendono stazionaria la fase:

$$\frac{d\varphi}{dk} \Big|_{k=k_0=\frac{p_0}{\hbar}} \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad x - \frac{d\omega}{dt} \Big|_{k=k_0} t = 0 \quad \Rightarrow \quad x = \frac{d\omega}{dk} \Big|_{k=k_0} = \frac{p_0}{m} t$$

Non giustifichiamo l'origine matematica di questo procedimento, ma ne faremo uso in seguito.

2.3.2 Gradino di potenziale

In questo caso il potenziale è del tipo:

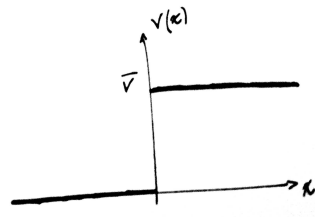


Figura 2.7: Gradino di potenziale

$$V(x) = \begin{cases} 0 & x < 0 \\ \bar{V} & x > 0 \end{cases}$$

Il caso $E > \bar{V}$ lo lasciamo come esercizio.

Consideriamo invece il caso $0 < E < \bar{V}$. Nella regione $x < 0$ si avrà:

$$\varphi_E^{(1)}(x) = c_+^1 e^{ikx} + c_-^1 e^{-ikx} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Per $x > 0$, invece:

$$\varphi_E^{(2)}(x) = c_+^2 e^{\chi x} + c_-^2 e^{-\chi x} \quad \chi = \frac{\sqrt{2m(\bar{V} - E)}}{\hbar}$$

Affinché $\varphi_E^{(2)}$ sia limitata per $x \rightarrow +\infty$, si deve avere $c_+^2 = 0$.

Le condizioni di raccordo in $x = 0$ sono:

$$\varphi_E^{(1)} = \varphi_E^{(2)} \quad \varphi_E'^{(1)} = \varphi_E'^{(2)} \quad \Rightarrow \quad c_+^1 + c_-^1 = c_-^2 \quad ik(c_+^1 - c_-^1) = \chi c_-^2$$

Esprimiamo dunque c_-^1 e c_-^2 in funzione di c_+^1 :

$$c_-^2 = \frac{2}{1+i\frac{\chi}{k}} c_+^1 \quad c_-^1 = \frac{1-i\frac{\chi}{k}}{1+i\frac{\chi}{k}} c_+^1$$

Si ha:

$$1+i\frac{\chi}{k} = \left|1+i\frac{\chi}{k}\right| e^{i\theta(k)}$$

con $\theta(k)$ fase di $1+i\frac{\chi}{k}$. Dunque:

$$1+i\frac{\chi}{k} = \left|1+i\frac{\chi}{k}\right| \cos \theta(k) + i \left|1+i\frac{\chi}{k}\right| \sin \theta(k) \quad \Rightarrow \quad \tan \theta(k) = \frac{\chi}{k}$$

e posto $\bar{k} = \frac{\sqrt{2mV}}{\hbar}$, allora $\tan \theta(k) = \sqrt{\frac{\bar{k}^2}{k^2} - 1}$.

Si ha anche:

$$\frac{d\theta(k)}{dk} = -\frac{1}{\sqrt{\bar{k}^2 - k^2}}$$

e pertanto:

$$c_-^2 = \frac{2}{\left|1+i\frac{\chi}{k}\right|} e^{-i\theta(k)} c_+^1 \quad c_-^1 = e^{-2i\theta(k)} c_-^2 \quad \Rightarrow \quad \varphi_E(x) = \begin{cases} c_+^1 (e^{ikx} + e^{-ikx} e^{-2i\theta(k)}) & x < 0 \\ c_+^1 \frac{2}{\left|1+i\frac{\chi}{k}\right|} e^{-i\theta(k)} e^{-\chi x} & x > 0 \end{cases}$$

La costante arbitraria è dunque unica, c_+^1 : E è pertanto un valore spettrale non degenere.

Vogliamo dunque studiare l'evoluzione temporale di questo sistema.

Nel caso classico, avviene che la particella, giunta sul gradino, subisce una riflessione totale istantanea, e non potrà accedere alla regione $x > 0$, che pertanto risulta “proibita”. Poiché l'autofunzionale che abbiamo trovato non appartiene a $L^2(\mathbb{R})$, per risolvere il problema consideriamo una sovrapposizione di soluzioni (un pacchetto d'onde):

$$\varphi_0(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \begin{cases} \int_0^{+\infty} c(k) (e^{ikx} + e^{-ikx} e^{-2i\theta(k)}) dk & x < 0 \\ \int_0^{+\infty} c(k) \frac{2}{\left|1+i\frac{\chi}{k}\right|} e^{-i\theta(k)} e^{-\chi x} dk & x > 0 \end{cases}$$

(abbiamo “promosso” c_+^1 a una funzione peso, la $c(k)$).

Dunque, considerando un singolo autofunzionale:

$$\varphi_t(x) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \varphi_E(x) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t} \varphi_E(x) = e^{-i\omega t} \varphi_E(x)$$

Quindi:

$$\varphi_t(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \begin{cases} \int_0^{+\infty} c(k) (e^{i(kx-\omega t)} + e^{-i(kx+\omega t)} e^{-2i\theta(k)}) dk & x < 0 \\ \int_0^{+\infty} c(k) \frac{2}{\left|1+i\frac{\chi}{k}\right|} e^{-i\theta(k)} e^{-\chi x} e^{-i\omega t} dk & x > 0 \end{cases}$$

ove nella prima funzione, quella per $x < 0$, il termine con $e^{i(kx-\omega t)}$ corrisponde alla particella “incidente” e quello con $e^{-i(kx+\omega t)}$ alla particella “riflessa”.

Ora, per $x < 0$ possiamo scrivere $\varphi_t(x) = \varphi_t^I + \varphi_t^R$, ove I e R stanno appunto rispettivamente per “incidente” e “riflessa”. Usiamo il metodo della fase stazionaria per determinare i centri dei pacchetti incidenti e riflessi.

Per quanto riguarda φ_t^I :

$$f = kx - \omega \quad \Rightarrow \quad \frac{df}{dk} \Big|_{k=k_0} = x - \frac{d\omega}{dk} \Big|_{k=k_0} t \stackrel{!}{=} 0 \quad \Rightarrow \quad x^I = \frac{d\omega}{dk} \Big|_{k=k_0} t$$

Ciò vale per $t < 0$, e il suo significato è che la particella si muove da sinistra verso destra (avanza, in quanto la velocità è positiva).

Considerando invece φ^R :

$$-f = kx + \omega t + 2\theta(k) \Rightarrow \frac{df}{dk}|_{k=k_0} \stackrel{!}{=} 0 \Rightarrow x + \frac{d\omega}{dk}|_{k=k_0} t + 2 \frac{d\theta}{dk}|_{k=k_0} = 0 \Rightarrow x^R = -\frac{d\omega}{dk}|_{k=k_0} t - 2 \frac{d\theta}{dk}|_{k=k_0}$$

Stavolta questa relazione vale per $t > 0$, ed essendo la velocità negativa la particella si muoverà da destra a sinistra. Ponendo $x^R < 0$ risulta:

$$t > -2 \frac{\frac{d\theta}{dk}|_{k=k_0}}{\frac{d\omega}{dk}|_{k=k_0}} := \tau \Rightarrow \tau > 0$$

Dunque, il pacchetto riflesso esiste a partire dall'istante τ , che rappresenta il ritardo nella riflessione che pertanto non risulta più istantanea.

Infine, poiché per $x > 0$ si ha $\varphi_t \neq 0$, la particella ha accesso anche a zone classicamente “proibite”, anche se lo fa senza proseguire indefinitamente nella zona $x > 0$ (poiché è avvenuta la riflessione la particella “deve” tornare indietro).

Esercizio: Una particella unidimensionale è descritta dalla funzione d'onda:

$$\psi_0(x) = \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) + 2\sin\left(2\frac{\pi}{a}x\right)$$

Determinare $W_t^H(E_1)$ e $W_t^H\left(E \geq \frac{\hbar^2 9\pi^2}{2m a^2} = E_3\right)$.

Soluzione: Sviluppiamo ψ_0 nella base $\{|\varphi_n\rangle\}$:

$$|\psi_0\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n | \psi_0 \rangle$$

Ora, per n dispari:

$$\langle \varphi_n | \psi_0 \rangle = \int_{-a/2}^{a/2} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(n\frac{\pi}{a}x\right) \left(\cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) + 2\sin\left(2\frac{\pi}{a}x\right)\right) dx \Rightarrow \langle \varphi_n | \psi_0 \rangle = \delta_{n1} \sqrt{\frac{a}{2}}$$

mentre per n pari:

$$\langle \varphi_n | \psi_0 \rangle = \int_{-a/2}^{a/2} \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(n\frac{\pi}{a}x\right) \left(\cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) + 2\sin\left(2\frac{\pi}{a}x\right)\right) dx \Rightarrow \langle \varphi_n | \psi_0 \rangle = \delta_{n2} 2\sqrt{\frac{a}{2}}$$

Dunque:

$$|\psi_0\rangle = \sqrt{\frac{a}{2}} |\varphi_1\rangle + \sqrt{2a} |\varphi_2\rangle = \sqrt{\frac{a}{2}} (|\varphi_1\rangle + 2|\varphi_2\rangle)$$

Sfruttiamo ora il fatto che $|\psi\rangle$ e $\alpha|\psi\rangle$ rappresentano lo stesso stato:

$$|\psi_0\rangle = \frac{1}{\sqrt{5}} (|\varphi_1\rangle + 2|\varphi_2\rangle)$$

(abbiamo scritto lo stato in questo modo così che sia normalizzato). Dunque:

$$\begin{aligned} |\psi_t\rangle &= e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \frac{1}{\sqrt{5}} (|\varphi_1\rangle + 2|\varphi_2\rangle) = \frac{1}{\sqrt{5}} \left(e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} |\varphi_1\rangle + 2e^{-\frac{i}{\hbar} E_2 t} |\varphi_2\rangle \right) = \\ &= \frac{e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t}}{\sqrt{5}} \left(|\varphi_1\rangle + 2e^{-\frac{i}{\hbar} (E_2 - E_1) t} |\varphi_2\rangle \right) \sim \frac{1}{\sqrt{5}} \left(|\varphi_1\rangle + 2e^{-\frac{i}{\hbar} (E_2 - E_1) t} |\varphi_2\rangle \right) \end{aligned}$$

Determiniamo ora $W_t^H(E_1)$:

$$W_t^H(E_1) = \frac{\langle \psi_t | P_{E_1}^H | \psi_t \rangle}{\|\psi_t\|^2} = \frac{\langle \psi_t | \varphi_1 \rangle \langle \varphi_1 | \psi_t \rangle}{\|\psi_t\|^2} = |\langle \varphi_1 | \psi_t \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{5}} \left(\langle \varphi_1 | \varphi_1 \rangle + e^{-\frac{i}{\hbar} (E_2 - E_1) t} \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle \right) \right|^2 = \frac{1}{5}$$

Determiniamo ora $W_t^H(E \geq E_3)$:

$$W_t^H(E \geq E_3) = \sum_{n=3}^{\infty} W_t^H(E_n) = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{\langle \psi_t | P_{E_n}^H | \psi_t \rangle}{\|\psi_t\|^2} = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{|\langle \varphi_n | \psi_t \rangle|^2}{\|\psi_t\|^2} = 0$$

Meccanica quantistica e costanti del moto

Ci chiediamo: perché le probabilità $W_t^H(E_1)$ e $W_t^H(E \geq E_3)$ che abbiamo determinato non dipendono dal tempo?

Mostriamo che se A è una grandezza osservabile, allora:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle A \rangle_t = \langle [A, H] \rangle_t \quad (2.3)$$

Si ha:

$$\langle [A, H] \rangle_t = \frac{1}{\|\psi_t\|^2} (\langle \psi_t | AH | \psi_t \rangle - \langle \psi_t | HA | \psi_t \rangle) = \frac{1}{\|\psi_t\|^2} \left[\langle \psi_t | A i\hbar \frac{\partial}{\partial t} | \psi_t \rangle - \left(-i\hbar \langle \psi_t | \overleftarrow{\frac{\partial}{\partial t}} \right) A | \psi_t \rangle \right]$$

ove con $\overleftarrow{\frac{\partial}{\partial t}}$ si intende che la derivata agisce sul termine alla sua sinistra. Dunque:

$$\langle [A, H] \rangle_t = \frac{i\hbar}{\|\psi_t\|^2} \left(\langle \psi_t | A \frac{\partial}{\partial t} | \psi_t \rangle + \langle \psi_t | \overleftarrow{\frac{\partial}{\partial t}} A | \psi_t \rangle \right) = \frac{i\hbar}{\|\psi_t\|^2} \frac{\partial}{\partial t} \langle \psi_t | A | \psi_t \rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \frac{\langle \psi_t | A | \psi_t \rangle}{\|\psi_t\|^2} = i\hbar \langle A \rangle_t$$

Dunque, se $[A, H] = 0$ allora $\langle A \rangle_t$ e dunque anche $W_t^A(a_i)$ non dipendono dal tempo. Nel caso di una particella libera unidimensionale, ad esempio, $H = P^2/2m$ e $[H, P] = 0$, pertanto il valor medio dell'impulso e la sua probabilità non variano nel tempo; analogamente, poiché l'energia commuta con se stessa anch'essa non varia nel tempo.

Anche in meccanica classica come sappiamo esistono delle quantità, le *costanti del moto*, che hanno la proprietà di non variare durante l'evoluzione del sistema. Come possiamo caratterizzarle?

Chiamiamo $H(q, p)$ l'hamiltoniana del sistema classico; questo allora evolverà secondo le equazioni di Hamilton-Jacobi:

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

Siano ora $A(q, p)$ e $B(q, p)$ due grandezze che descrivono lo stato del sistema; allora le loro *parentesi di Poisson* sono definite come:

$$\{A, B\} = \frac{\partial A}{\partial q} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial q}$$

Dunque:

$$\dot{q} = \{q, H\} \quad \dot{p} = \{p, H\}$$

e inoltre si ha:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{\partial A}{\partial q} \dot{q} + \frac{\partial A}{\partial p} \dot{p} = \frac{\partial A}{\partial q} \frac{\partial H}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial H}{\partial q} = \{A, H\} \Rightarrow \frac{dA}{dt} = \{A, H\}$$

e analoghe relazioni valgono per B .

Questo risultato è l'“analogo” classico della (2.3).

In meccanica classica vale inoltre $\{q, p\} = 1$; il suo “analogo” quantistico sarà:

$$-\frac{i}{\hbar} [X, P] = 1 \Rightarrow [X, P] = i\hbar 1$$

risultato che avevamo già trovato, e dal quale abbiamo derivato il principio di indeterminazione di Heisenberg.

2.3.3 Coefficienti di riflessione e trasmissione

Studiamo ora la seguente configurazione di potenziale:

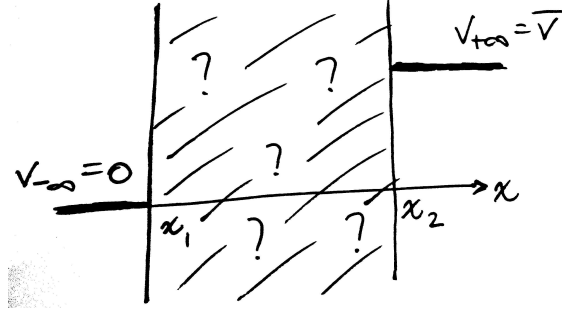


Figura 2.8: Potenziale considerato

(ove nella zona centrale non ci interessa come sia fatto il potenziale).
Consideriamo il caso in cui $E > \bar{V}$. Poniamo:

$$k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad k' = \frac{\sqrt{2m(E - \bar{V})}}{\hbar}$$

Allora:

$$\varphi_E(x) = \begin{cases} C_I e^{ikx} + C_R e^{-ikx} & x < x_1 \\ C_T e^{ik'x} + C' e^{-ik'x} & x > x_2 \end{cases}$$

Per $E > \bar{V}$, le condizioni di raccordo saranno tali da lasciare solo due costanti arbitrarie; pertanto E è valore spettrale con degenerazione 2. Le costanti C_I , C_R , C_T e C' non sono dunque linearmente indipendenti:

$$\begin{pmatrix} C_I \\ C_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_T \\ C' \end{pmatrix}$$

Mostriamo ora che si ha $C = \bar{B}$ e $D = \bar{A}$; infatti se φ_E è soluzione di $(H\varphi_E)(x) = E\varphi_E(x)$ allora anche $\bar{\varphi}_E$ lo è⁶. Dunque, si ha:

$$\begin{aligned} \bar{\varphi}_E(x) &= \bar{C}_I e^{-ikx} + \bar{C}_R e^{ikx} & x < x_1 \\ \bar{\varphi}_E(x) &= \bar{C}_T e^{-ik'x} + \bar{C}' e^{ik'x} & x > x_2 \end{aligned}$$

Quindi:

$$\begin{pmatrix} \bar{C}_R \\ \bar{C}_I \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{C}' \\ \bar{C}_T \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} C_R \\ C_I \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{A} & \bar{B} \\ \bar{C} & \bar{D} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C' \\ C_T \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} C_I \\ C_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{C} & \bar{D} \\ \bar{A} & \bar{B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_T \\ C' \end{pmatrix}$$

Confrontando dunque questa espressione con la precedente, risulta proprio $C = \bar{B}$ e $D = \bar{A}$. Dunque:

$$\begin{pmatrix} C_I \\ C_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A & B \\ \bar{A} & \bar{B} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_T \\ C' \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Vogliamo ora studiare l'evoluzione temporale di questo sistema.

Considerando una singola $\varphi_E(x)$, la sua evoluzione temporale sarà:

$$\psi_t(x) = \varphi_E(x) e^{-i\omega t} \quad (E = \hbar\omega)$$

Dunque la soluzione generale sarà:

$$\varphi_E(x) = \begin{cases} C_I e^{i(kx - \omega t)} + C_R e^{-i(kx + \omega t)} & x < x_1 \\ C_T e^{i(k'x - \omega t)} + C' e^{-i(k'x + \omega t)} & x > x_2 \end{cases}$$

Poiché dunque abbiamo libertà di scelta nelle costanti, poniamo $C' = 0$. (***)

Il significato di questa soluzione, dunque, è che lo stato del sistema è una sovrapposizione di tre onde piane:

⁶Ciò significa che vale anche $(H\bar{\varphi}_E)(x) = E\bar{\varphi}_E(x)$.

$C_I e^{i(kx - \omega t)}$ si propaga nel verso positivo delle x per $x < x_1$ ed è detta *onda incidente*, $C_R e^{-i(kx + \omega t)}$ invece è l'*onda riflessa* e $C_T e^{i(k'x - \omega t)}$ è quella *trasmessa*.

Tempo fa avevamo visto l'equazione di continuità per la probabilità; non possiamo usarla ora in quella forma perché stiamo lavorando con onde piane, che non sono normalizzate. Riconsiderando però un passaggio col quale l'avevamo determinata⁷:

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi_t|^2 + \frac{\hbar}{2mi} \frac{d}{dx} \left(\bar{\psi}_t \frac{d}{dx} \psi_t - \psi_t \frac{d}{dx} \bar{\psi}_t \right) = 0$$

Ora:

$$\psi_t(x) = e^{-i\omega t} \phi_E(x) \Rightarrow |\psi_t(x)|^2 = |\phi_E(x)|^2 \Rightarrow \frac{\partial}{\partial t} |\psi_t|^2 = 0$$

Perciò, la quantità:

$$\frac{\hbar}{2mi} \bar{\psi}_t \frac{d}{dx} \psi_t - \psi_t \frac{d}{dx} \bar{\psi}_t$$

non dipende da x ; possiamo quindi valutarla per $x < x_1$ e $x > x_2$ e porre i risultati uguali fra loro:

$$x < x_1 \rightsquigarrow \frac{\hbar k}{m} (|C_I|^2 - |C_R|^2) \quad x > x_2 \rightsquigarrow \frac{\hbar k'}{m} (|C_T|^2 - |C'|^2)$$

E poiché abbiamo scelto:

$$|C_I|^2 - |C_R|^2 = \frac{k'}{k} |C_T|^2 \Rightarrow \left| \frac{C_R}{C_I} \right|^2 + \frac{k'}{k} \left| \frac{C_T}{C_I} \right|^2 = 1$$

Poniamo dunque:

$$R = \left| \frac{C_R}{C_I} \right|^2 \quad T = \frac{k'}{k} \left| \frac{C_T}{C_I} \right|^2$$

che sono detti, rispettivamente, *coefficiente di riflessione* e di *trasmissione*. In particolare, R è la probabilità che l'onda sia riflessa e T quella che sia trasmessa. Dalla (2.4) con $C' = 0$ si determina:

$$R = \left| \frac{B}{A} \right|^2 \quad T = \frac{k'}{k} \frac{1}{|A|^2}$$

Se vogliamo dunque determinare la probabilità che la particella venga riflessa o trasmessa dobbiamo porre le condizioni di raccordo e determinare la matrice $\begin{pmatrix} A & B \\ A & B \end{pmatrix}$.

Applichiamo ora quanto visto a delle situazioni tipiche.

Barriera di potenziale

In questo caso il potenziale è del tipo:

$$V(x) = \begin{cases} \bar{V} & |x| < \frac{a}{2} \\ 0 & |x| > \frac{a}{2} \end{cases}$$

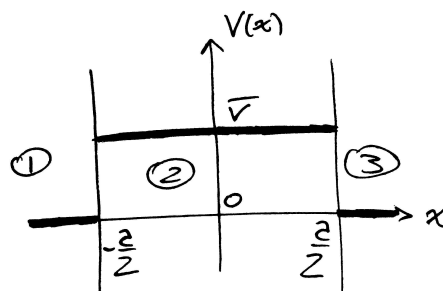


Figura 2.9: Barriera di potenziale

Studiamo lo spettro di H . Si presentano due casi:

⁷Stavolta non divideremo per $||\psi_t||^2$.

$$1. E > \bar{V}$$

$$2. 0 < E < \bar{V}$$

Consideriamo il primo caso. Si ha:

$$k_1 = k_3 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - \bar{V})}}{\hbar}$$

$$\varphi_E(x) = \begin{cases} c_+^1 e^{ik_1 x} + c_-^1 e^{-ik_1 x} & x \in 1 \\ c_+^2 e^{ik_2 x} + c_-^2 e^{-ik_2 x} & x \in 2 \\ c_+^3 e^{ik_3 x} + c_-^3 e^{-ik_3 x} & x \in 3 \end{cases}$$

Determiniamo ora le condizioni di raccordo in $x = -a/2$ per φ_E e la sua derivata prima:

$$c_+^1 e^{-ik_1 \frac{a}{2}} + c_-^1 e^{ik_1 \frac{a}{2}} = c_+^2 e^{-ik_2 \frac{a}{2}} + c_-^2 e^{ik_2 \frac{a}{2}}$$

$$ik_1 \left(c_+^1 e^{-ik_1 \frac{a}{2}} + c_-^1 e^{ik_1 \frac{a}{2}} \right) = ik_2 \left(c_+^2 e^{-ik_2 \frac{a}{2}} + c_-^2 e^{ik_2 \frac{a}{2}} \right)$$

Vogliamo dunque scrivere:

$$\begin{pmatrix} c_+^2 \\ c_-^2 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} c_+^1 \\ c_-^1 \end{pmatrix}$$

Si verifica che:

$$M = \begin{pmatrix} \left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right) e^{i(k_2 - k_1) \frac{a}{2}} & \left(1 - \frac{k_1}{k_2}\right) e^{i(k_2 + k_1) \frac{a}{2}} \\ \left(1 - \frac{k_1}{k_2}\right) e^{-i(k_2 + k_1) \frac{a}{2}} & \left(1 + \frac{k_1}{k_2}\right) e^{-i(k_2 - k_1) \frac{a}{2}} \end{pmatrix}$$

Imponendo invece le condizioni di raccordo in $x = a/2$:

$$\begin{pmatrix} c_+^3 \\ c_-^3 \end{pmatrix} = M' \begin{pmatrix} c_+^2 \\ c_-^2 \end{pmatrix} = M' M \begin{pmatrix} c_+^1 \\ c_-^1 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} c_+^1 \\ c_-^1 \end{pmatrix} = (M' M)^{-1} \begin{pmatrix} c_+^3 \\ c_-^3 \end{pmatrix}$$

e risulta che M' è uguale a M con le sostituzioni $a \rightsquigarrow -a$ e $k_1 \rightsquigarrow k_2$. Risulta:

$$(M' M)^{-1} = \frac{1}{2k_1 k_2} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \left[(k_1 + k_2)^2 e^{i(k_1 - k_2)a} - (k_1 - k_2)^2 e^{i(k_1 + k_2)a} \right] & i(k_1^2 - k_2^2) \sin(k_2 a) \\ -i(k_1^2 - k_2^2) \sin(k_2 a) & \frac{1}{2} \left[(k_1 + k_2)^2 e^{-i(k_1 - k_2)a} - (k_1 - k_2)^2 e^{-i(k_1 + k_2)a} \right] \end{pmatrix}$$

Dunque:

$$T = \frac{1}{|A|^2} = \frac{4k_1^2 k_2^2}{4k_1^2 k_2^2 + (k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2(k_2 a)}$$

$$R = \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \frac{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2(k_2 a)}{4k_1^2 k_2^2 + (k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2(k_2 a)}$$

e ovviamente, $R + T = 1$.

In generale, dunque, $R \neq 0$: c'è una probabilità non nulla che la particella venga riflessa (cosa che non accade in meccanica classica, ove la particella attraversa sicuramente la barriera).

Il caso classico, ossia quello con $R = 0$, lo si ritrova quando $k_1 = k_2$, ossia quando $\bar{V} = 0$ (ossia quando la barriera non c'è), oppure quando $E \rightarrow \infty$ ($E \gg \bar{V}$).

Possiamo anche studiare la dipendenza di T dalla larghezza a della barriera. Si ha che $T = 1$ se $\sin(k_2 a) = 0$, ossia se $k_2 a = n\pi \Rightarrow a = n \frac{\pi}{k_2}$; definendo $\lambda := 2\pi/k_2$ (è la lunghezza d'onda associata al numero d'onda k_2), $a =$

$n\lambda/2$. Dunque, quando la larghezza a della barriera è un multiplo intero di $\lambda/2$, la particella verrà sicuramente trasmessa; se invece $\sin(k_2 a) = 1$, $T = T_{\min} = \frac{4k_1^2 k_2^2}{4k_1^2 k_2^2 + (k_1^2 - k_2^2)^2}$:

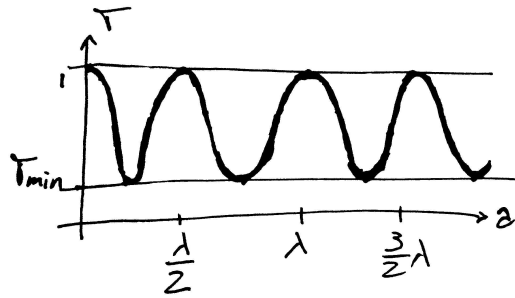


Figura 2.10: Probabilità di trasmissione della particella

Notiamo che in queste ultime considerazioni non abbiamo mai posto $\bar{V} > 0$, e pertanto questi risultati valgono anche per $\bar{V} < 0$: scopriamo dunque che anche una buca di potenziale, se $E > 0$, può riflettere una particella.

Consideriamo ora invece il secondo caso, ossia $0 < E < \bar{V}$. Anche in questo caso le soluzioni saranno limitate nelle zone 1 e 3, e pertanto la degenerazione di E è ancora 2. Rispetto a prima cambia però il tipo di soluzione in 2; poniamo dunque:

$$k_2 = -i\chi \quad \chi = \frac{\sqrt{2m(\bar{V} - E)}}{\hbar}$$

In questo modo possiamo determinare R e T sostituendo nei risultati precedenti k_2 con $-i\chi$. Si ha:

$$T = \frac{4k_1^2 \chi^2}{4k_1^2 \chi^2 + (k_1^2 + \chi^2) \sinh^2(\chi a)}$$

In generale, dunque, $T \neq 0$: è questo il famoso *effetto tunnel*.

Consideriamo ora il limite $\chi a \gg 1$ (la barriera è molto alta o molto larga); in questo caso $\sinh(\chi a) \approx e^{\chi a}/2$, dunque:

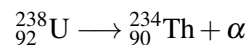
$$T \approx \frac{4k_1^2 \chi^2}{(k_1^2 + \chi^2)^2} 4e^{-2\chi a} = 16 \frac{k_1^2 \chi^2}{(k_1^2 + \chi^2)^2} e^{-2\chi a}$$

ossia, la probabilità che la particella sia trasmessa è esponenzialmente piccola, riconducendosi al caso classico.

Vediamo ora un paio di applicazioni di quanto appena visto.

Decadimento α di nuclei radioattivi

L'uranio decade secondo la reazione:



ove le particelle α sono composte da due protoni e due neutroni. Gamov, nel 1928, modellizzò il sistema pensando che la particella α fosse soggetta a un potenziale di questo tipo:

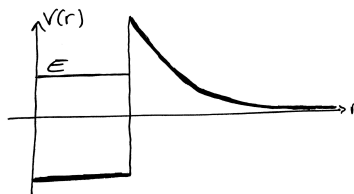


Figura 2.11: Potenziale del nucleo in un decadimento alfa

ove E è l'energia della particella una volta prodotta: classicamente, dunque, la particella α non potrebbe “fuggire” dal nucleo di torio perché non avrebbe abbastanza energia per farlo. Per l'effetto tunnel, invece, questa può “attraversare” la barriera ed essere dunque repulsa per via dell'interazione elettromagnetica col nucleo.

Microscopio a scansione per effetto tunnel

È uno strumento estremamente preciso, che raggiunge precisioni dell'ordine dell'Ångström.

È costituito da una punta metallica che viene avvicinata alla superficie che si vuole studiare; si applica poi una leggera differenza di potenziale fra la punta e la superficie. Per effetto tunnel, gli elettroni della superficie verranno attratti dalla punta, generando una corrente che dipende dalla distanza della punta stessa dalla superficie.



Figura 2.12: Microscopio a scansione

Regolando dunque la distanza d di modo che la corrente resti costante, si può ricostruire un'immagine della superficie e studiarla.

2.3.4 Buca finita di potenziale

La situazione è la seguente:



Figura 2.13: Buca finita di potenziale

Il caso in cui $E > 0$ lo abbiamo già visto in 2.3.3, resta da studiare quello in cui $E < 0$. Nelle regioni 1 e 3, le soluzioni sono degli esponenziali reali; posto infatti:

$$\chi = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} = -ik_1$$

si avrà:

$$\begin{cases} \varphi_E(x) = c_+^1 e^{\chi x} + c_-^1 e^{-\chi x} & x \in 1 \\ \varphi_E(x) = c_+^3 e^{\chi x} + c_-^3 e^{-\chi x} & x \in 3 \end{cases}$$

In 2 invece, posto:

$$k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - V)}}{\hbar}$$

si avrà:

$$\varphi_E(x) = c_+^2 e^{ik_2 x} + c_-^2 e^{-ik_2 x}$$

Per fare in modo che φ_E sia effettivamente limitata all'infinito, dunque, bisogna porre $c_-^1 = c_+^3 = 0$. In questo caso, inoltre, si avrà:

$$\begin{pmatrix} c_+^3 \\ c_-^3 \end{pmatrix} = MM' \begin{pmatrix} c_+^1 \\ c_-^1 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ c_-^3 \end{pmatrix} = MM' \begin{pmatrix} c_+^1 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} 0 = (MM')_{11} c_+^1 \\ c_-^3 = (MM')_{21} c_+^1 \end{cases}$$

La prima è identicamente soddisfatta per $(MM')_{11} = 0$ (altrimenti se $c_+^1 = 0$ si trova la soluzione banale $\varphi = 0$). Risolvendo dunque $(MM')_{11} = 0$ si troveranno dei valori discreti di E . Risulta:

$$(M'M)_{11} = 0 \Rightarrow e^{2ik_2 a} = \left(\frac{\chi - ik_2}{\chi + ik_2} \right)^2 \quad (2.5)$$

A questo punto, le equazioni:

$$\begin{pmatrix} c_+^2 \\ c_-^2 \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} c_+^1 \\ c_-^1 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 0 \\ c_-^3 \end{pmatrix} = (M'M) \begin{pmatrix} c_+^1 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Diventano:

$$c_+^2 = -\frac{i}{2k_2}(\chi + ik_2)e^{ik_2\frac{a}{2}}e^{-\chi\frac{a}{2}}c_+^1 \quad (2.6)$$

$$c_-^2 = \frac{i}{2k_2}(\chi - ik_2)e^{-ik_2\frac{a}{2}}e^{-\chi\frac{a}{2}}c_+^1 \quad (2.7)$$

$$c_-^3 = \frac{\chi^2 + k_2^2}{2\chi k_2} \sin(k_2 a) c_+^1 \quad (2.8)$$

Dalla (2.5) si distinguono due casi:

Caso A:

$$\frac{\chi - ik_2}{\chi + ik_2} = -e^{ik_2 a}$$

Caso B:

$$\frac{\chi - ik_2}{\chi + ik_2} = e^{ik_2 a}$$

Risulta dunque (la verifica è lasciata per esercizio):

$$\frac{c_+^2}{c_-^2} = \begin{cases} +1 & \text{caso A} \\ -1 & \text{caso B} \end{cases} \quad (2.9)$$

Separando ora parte reale e immaginaria nella condizione che individua il caso A:

$$\frac{(\chi^2 - k_2^2) - 2i\chi k_2}{\chi^2 + k_2^2} = \mp(\cos(k_2 a) + i \sin(k_2 a))$$

e uguagliando separatamente le parti reale e immaginaria:

$$\mp \cos(k_2 a) = \frac{\chi^2 - k_2^2}{\chi^2 + k_2^2} \quad \mp \sin(k_2 a) = -\frac{2\chi k_2}{\chi^2 + k_2^2} \quad (2.10)$$

Considerando dunque la (2.8):

$$\frac{c_+^3}{c_-^3} = \begin{cases} +1 & \text{caso A} \\ -1 & \text{caso B} \end{cases}$$

Sfruttando anche la (2.9) risulta:

$$\begin{cases} \varphi_E(-x) = \varphi_E(x) & \text{caso A} \\ \varphi_E(-x) = -\varphi_E(x) & \text{caso B} \end{cases}$$

(nel caso della buca infinita avevamo trovato un risultato simile).

Poiché in seguito ci tornerà più comodo, esprimiamo le funzioni trigonometriche coinvolte nelle relazioni che abbiamo trovato in termini di $a/2$ invece che di a :

$$\cos(k_2 a) = \cos\left(2k_2 \frac{a}{2}\right) = \cos^2\left(k_2 \frac{a}{2}\right) - \sin^2\left(k_2 \frac{a}{2}\right) = -1 + 2\cos^2\left(k_2 \frac{a}{2}\right)$$

$$\sin(k_2 a) = \sin\left(2k_2 \frac{a}{2}\right) = 2\sin\left(k_2 \frac{a}{2}\right)\cos\left(k_2 \frac{a}{2}\right)$$

Riscriviamo le (2.10) alla luce di questo. Considerando la prima:

$$1 - 2\cos^2\left(k_2 \frac{a}{2}\right) = \frac{\chi^2 - k_2^2}{\chi^2 + k_2^2} \Rightarrow \cos^2\left(k_2 \frac{a}{2}\right) = \frac{k_2^2}{\chi^2 + k_2^2}$$

In quest'espressione, inoltre, l'energia è "contenuta" solo in k_2 ; infatti:

$$\chi^2 + k_2^2 = \frac{-2mE}{\hbar^2} + \frac{2m(E - \bar{V})}{\hbar^2} = -\frac{2m\bar{V}}{\hbar^2} := \bar{k}^2$$

il parametro (positivo in quanto $\bar{V} < 0$) \bar{k} misura dunque la profondità della buca.

Pertanto:

$$\left| \cos\left(k_2 \frac{a}{2}\right) \right| = \frac{k_2}{\bar{k}}$$

che è un'equazione non risolvibile analiticamente per E (se proprio servono dei valori precisi di E si ricorre al computer). Notiamo anche che:

$$\tan\left(k_2 \frac{a}{2}\right) = \frac{\sin(k_2 a)}{1 + \cos(k_2 a)} = \dots = \frac{\chi}{k_2} > 0$$

e pertanto $k_2 a/2$, interpretato come "angolo", appartiene al primo o al terzo quadrante.

Analiticamente, la situazione è la seguente:

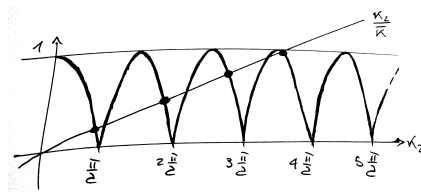


Figura 2.14: Situazione considerata

(da notare che le soluzioni sono prese solo nel primo e nel terzo quadrante).

Il caso B è del tutto analogo. Stavolta risulta:

$$\left| \sin\left(k_2 \frac{a}{2}\right) \right| = \frac{k_2}{\bar{k}}$$

e $\tan(k_2 a/2) < 0$, pertanto $k_2 a/2$ stavolta appartiene al secondo o al quarto quadrante.

La situazione è dunque la seguente:

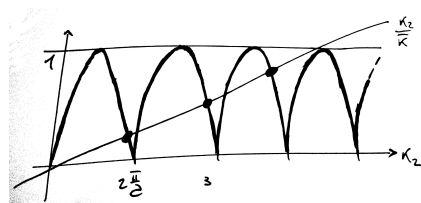


Figura 2.15: Situazione considerata

Dunque, ricapitolando, nel caso in cui $\bar{V} < E < 0$ troviamo degli autovalori E_n di H (pertanto $\sigma(H)$ è discreto), che corrispondono alle autofunzioni che avevamo determinato, ossia:

Caso A:

$$\varphi_E^A(x) = \begin{cases} c_+^1 e^{\chi x} & x \in 1 \\ c_+^2 (e^{ik_2 x} + e^{-ik_2 x}) & x \in 2 \\ c_+^1 e^{-\chi x} & x \in 3 \end{cases} \rightsquigarrow \varphi_E(-x) = \varphi_E(x)$$

Caso B:

$$\varphi_E^B(x) = \begin{cases} c_+^1 e^{\chi x} & x \in 1 \\ c_+^2 (e^{ik_2 x} - e^{-ik_2 x}) & x \in 2 \\ -c_+^1 e^{-\chi x} & x \in 3 \end{cases} \rightsquigarrow \varphi_E(-x) = -\varphi_E(x)$$

ove le condizioni fra le costanti sono la (2.6) e la (2.7).

Riconduciamoci dunque al caso della buca infinita. Ricordiamo che:

$$\chi = \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - \bar{V})}}{\hbar} \quad \bar{k} = \frac{\sqrt{-2m\bar{V}}}{\hbar}$$

Eseguiamo ora la trasformazione $E \rightarrow E + \bar{V}$ per ricondurci nella situazione fisica che avevamo visto quando abbiamo trattato la buca di potenziale infinita (allora, infatti, il potenziale nella buca era nullo e infinito fuori di essa, mentre ora si avrebbe potenziale nullo fuori dalla buca e infinitamente negativo all'interno di essa). In questo modo:

$$\chi = \frac{\sqrt{-2m(E + \bar{V})}}{\hbar} \quad k_2 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad \bar{k} = \frac{\sqrt{-2m\bar{V}}}{\hbar}$$

Prendendo ora il limite $-\bar{V} \rightarrow \infty$ si ha:

$$\chi \longrightarrow \infty \quad k_2 \longrightarrow k_2 \quad \bar{k} \longrightarrow \infty$$

e le autofunzioni diventano:

$$\phi_E^A(x) = \begin{cases} 0 & x \in 1 \\ c_+^2 (e^{ik_2x} + e^{-ik_2x}) & x \in 2 \\ 0 & x \in 3 \end{cases}$$

$$\phi_E^B(x) = \begin{cases} 0 & x \in 1 \\ c_+^2 (e^{ik_2x} - e^{-ik_2x}) & x \in 2 \\ 0 & x \in 3 \end{cases}$$

che era proprio quello che avevamo visto.

Considerando invece gli autovalori, in figura 2.15 la retta si “schiaccerà” sull’asse orizzontale, e dunque:

$$k_{2n}^A = (2n+1) \frac{\pi}{a} \quad k_{2n}^B = 2n \frac{\pi}{a}$$

$$E_n^A = \frac{\hbar^2}{2m} (2n+1)^2 \frac{\pi^2}{a^2} \quad E_n^B = \frac{\hbar^2}{2m} (2n)^2 \frac{\pi^2}{a^2}$$

che era proprio quanto avevamo trovato.

2.4 Teoria della misura

2.4.1 La misura in meccanica quantistica

Nell’effettuare una misura su un sistema quantistico, sostanzialmente stabiliamo un’interazione fra un sistema microscopico (quello che vogliamo studiare) e uno macroscopico (l’apparato di misura). È in realtà molto complicato descrivere in modo appropriato questo tipo d’interazione; noi ci limiteremo a rispondere a due domande:

1. Cosa succede al sistema quando effettuiamo una misura?
2. Quali e quante misure dobbiamo effettuare su un dato sistema per *prepararlo* (ossia determinarne univocamente lo stato)?

Pensando al caso classico, su un sistema si effettuano misure ideali, ossia tali che:

- a) si può ridurre arbitrariamente la loro incertezza
- b) sono istantanee
- c) non alterano il sistema

Ovviamente, nella realtà misure perfettamente ideali non esistono, ma nel caso classico non c'è comunque nessun principio che ci possa impedire, almeno teoricamente, di raggiungere (magari come limite) questo tipo di misure.

Nel caso quantistico, invece, quali di queste proprietà delle misure permangono e quali no? Le prime due continuano a valere: è la terza che non vale più. Dobbiamo abbandonare l'idea che le misure non alterino il sistema sulle quali vengono effettuate⁸.

In meccanica quantistica, le misure si dividono in *misure di prima specie* e *misure di seconda specie*. Noi studieremo le prime.

2.4.2 Misure di prima specie

Sia A una grandezza fisica a spettro discreto. Una misura si dirà allora *di prima specie* se, effettuata una misura di A all'istante t e ottenuto a_i come risultato, una nuova misura di A all'istante t^+ (ove con t^+ intendiamo un istante immediatamente successivo a t ⁹) fornisce come risultato a_i con probabilità 1, e ciò dev'essere vero per ogni t e per ogni $a_i \in \sigma(A)$.

Se invece A è una grandezza a spettro continuo, una misura si dirà *di prima specie* se, fatta una misura di A all'istante t che stabilisce $a \in \Delta \subset \sigma(A)$ con Δ intervallo finito, la probabilità che una nuova misura di A effettuata all'istante t^+ stabilisca nuovamente $a \in \Delta$ è uguale a 1, per ogni t e $\Delta \subset \sigma(A)$ finito.

Ci chiediamo ora: cosa succede a un sistema quando effettuiamo su di esso una misura di prima specie?

Supponiamo che la grandezza A sia a spettro discreto, e la misuriamo all'istante t ottenendo a_i come risultato; all'istante t il sistema è descritto da $|\psi_t\rangle$: a cosa corrisponderà invece $|\psi_{t+}\rangle$?

Necessariamente, $|\psi_{t+}\rangle \in \mathcal{M}_i$, con \mathcal{M}_i autospazio di A che corrisponde all'autovalore a_i , che ovviamente è tale che $A|\phi_{i\sigma}\rangle = a_i|\phi_{i\sigma}\rangle$; \mathcal{M}_i è dunque il sottospazio di \mathcal{H} generato da $|\phi_{i\sigma}\rangle$. Pertanto:

$$|\psi_{t+}\rangle = \sum_{\sigma} c_{i\sigma} |\phi_{i\sigma}\rangle$$

Infatti, in questo modo:

$$W_{t+}^A(a_i) = \frac{\langle \psi_{t+} | P_i^A | \psi_{t+} \rangle}{\| \psi_{t+} \|^2}$$

e dato che $|\psi_{t+}\rangle \in \mathcal{M}_i$, allora $P_i^A |\psi_{t+}\rangle = |\psi_{t+}\rangle$ e quindi:

$$W_{t+}^A(a_i) = \frac{\langle \psi_{t+} | \psi_{t+} \rangle}{\| \psi_{t+} \|^2} = 1$$

(e si può mostrare anche il viceversa, ossia che se $W_{t+}^A(a_i) = 1$ allora $|\psi_{t+}\rangle \in \mathcal{M}_i$).

Quindi, subito dopo una misura di prima specie, lo stato del sistema si trova nell'autospazio \mathcal{M}_i .

Per *misura ideale di prima specie*, invece, si intende una misura di prima specie nella quale:

$$|\psi_{t+}\rangle = P_i |\psi_t\rangle$$

Per comprendere la differenza fra una generica misura di prima specie e una ideale, consideriamo $|\psi_t\rangle$ e scomponiamolo nella base degli autostati di A :

$$|\psi_t\rangle = \sum_{i,\sigma} |\phi_{i\sigma}\rangle \langle \phi_{i\sigma} | \psi_t \rangle = \underbrace{\sum_{i \neq i, \sigma} |\phi_{i\sigma}\rangle \langle \phi_{i\sigma} | \psi_t \rangle}_{\in \mathcal{M}_i^\perp} + \underbrace{\sum_{\sigma} |\phi_{i\sigma}\rangle \langle \phi_{i\sigma} | \psi_t \rangle}_{\in \mathcal{M}_i}$$

ove:

$$\sum_{\sigma} |\phi_{i\sigma}\rangle \langle \phi_{i\sigma} | = P_i$$

⁸Già lo avevamo visto nel caso dell'esperimento dei fori di Young.

⁹In realtà l'istante t^+ non è temporalmente distinto da t , in quanto le misure che consideriamo sono istantanee; l'ordine di esecuzione delle misure è una nostra scelta.

Ciò che accade è che a seguito di una misura di prima specie ideale, il primo addendo “scompare”: si tratta dunque di un tipo di misure che provoca la minima perturbazione sul sistema. Avevamo infatti visto che a seguito di una generica misura di prima specie si ha $|\psi_{t+}\rangle = \sum_{\sigma} c_{i\sigma} |\varphi_{i\sigma}\rangle$ (**RISCRIVERE**).

Nel caso dell'evoluzione temporale causale, lo stato $|\psi_t\rangle$ si determinerà facendo agire l'operatore unitario $U(t-t_0)$ su $|\psi_{t_0}\rangle$, come sappiamo; inoltre, il fatto che U sia unitario ha come conseguenza il fatto di non alterare la norma dello stato. A seguito di una misura ideale di prima specie, invece, lo stato $|\psi_t\rangle$ si determina facendo agire il proiettore P_i su $|\psi_t\rangle$, e P_i non è unitario; pertanto, $\|\psi_{t+}\| \neq \|\psi_t\|$.

Come ultima osservazione, notiamo che se a_i è non degenera, sappiamo che $P_i = |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|$, e pertanto:

$$|\psi_{t+}\rangle = |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i|\psi_t\rangle \sim |\varphi_i\rangle$$

ove l'ultimo passaggio è dovuto al fatto che ogni stato fisico è descritto da un raggio vettore, ossia $|\psi\rangle$ e $\alpha|\psi\rangle$ (con α costante complessa arbitraria non nulla) rappresentano lo stesso stato. Abbiamo così determinato completamente lo stato del sistema, o come spesso si dice, abbiamo *preparato* il sistema nello stato $|\varphi_i\rangle$. In questo caso, dunque, lo stato $|\psi_{t+}\rangle = |\varphi_i\rangle$ non contiene informazioni sullo stato iniziale del sistema, cosa che invece avviene per generiche misure di prima specie non ideali: in quel caso, infatti, i coefficienti dei vari $|\varphi_{i\sigma}\rangle$ non possono essere eliminati perché non costituiscono costanti arbitrarie (in altre, parole, $|\psi_{t+}\rangle$ non costituisce il multiplo di un vettore di base dello spazio hilbertiano).

Notiamo anche che una caratteristica della meccanica classica è che, noti lo stato di un sistema a un dato istante t_0 e le sue equazioni dinamiche, possiamo “ricostruire” la storia passata del sistema, ossia la dinamica del sistema stesso per $t < t_0$. Ciò non è però più vero in meccanica quantistica: una volta effettuata una misura su un sistema, si perde completamente l'informazione relativa alla sua storia passata.

Possiamo dunque formulare il quarto postulato della meccanica quantistica:

PER OGNI GRANDEZZA FISICA A ESISTONO MISURE IDEALI DI PRIMA SPECIE

Esempio: riprendiamo l'esempio di pagina 41. All'istante \bar{t} si misura A ottenendo 0 come risultato. Determinare lo stato del sistema al generico istante $t > \bar{t}$.

Soluzione: Dopo la misura, lo stato del sistema sarà $|\varphi_1\rangle$:

$$|\psi_{t+}\rangle = |\varphi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -i \end{pmatrix}$$

Potevamo anche vederlo coinvolgendo i proiettori:

$$\begin{aligned} |\psi_{t+}\rangle &= P_0^A |\psi_t\rangle & P_0^A &= |\varphi_1\rangle\langle\varphi_1| = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow |\psi_{t+}\rangle = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & i \\ 0 & 0 & 0 \\ -i & 0 & 1 \end{pmatrix} \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + \eta(\bar{t}) \\ 2\eta(\bar{t}) \\ -1 + \eta(\bar{t}) \end{pmatrix} = \\ &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 + \eta(\bar{t}) + i(-1 + \eta(\bar{t})) \\ 0 \\ -i(1 + \eta(\bar{t})) - 1 + \eta(\bar{t}) \end{pmatrix} = \frac{1}{4} [(1 + \eta(\bar{t})) + i(-1 + \eta(\bar{t}))] \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -i \end{pmatrix} \end{aligned}$$

e poiché gli stati che descrivono un sistema sono definiti a meno di costanti complesse arbitrarie non nulle, possiamo porre:

$$|\psi_{t+}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -i \end{pmatrix}$$

Scomponiamo ora $|\psi_{t+}\rangle$ nella base degli autostati di A :

$$|\psi_{t+}\rangle = |\varphi_{E_1}\rangle\langle\varphi_{E_1}|\psi_{t+}\rangle + |\varphi_{E_{2,1}}\rangle\langle\varphi_{E_{2,1}}|\psi_{t+}\rangle + |\varphi_{E_{2,2}}\rangle\langle\varphi_{E_{2,2}}|\psi_{t+}\rangle$$

e poiché risulta:

$$\langle\varphi_{E_1}|\psi_{t+}\rangle = \frac{1+i}{2} \quad \langle\varphi_{E_{2,1}}|\psi_{t+}\rangle = 0 \quad \langle\varphi_{E_{2,2}}|\psi_{t+}\rangle = \frac{1-i}{2}$$

allora:

$$|\psi_{t^+}\rangle = \frac{1+i}{2} |\varphi_{E_1}\rangle + \frac{1-i}{2} |\varphi_{E_{2,2}}\rangle$$

Dunque:

$$|\psi_t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-\bar{t})} |\psi_{t^+}\rangle = \frac{1+i}{2} |\varphi_{E_1}\rangle + \frac{1-i}{2} e^{-2i\omega_0(t-\bar{t})} |\varphi_{E_{2,2}}\rangle$$

Vogliamo ora studiare le misure ideali di prima specie nel caso di grandezze a spettro continuo. Per comprendere meglio la situazione, vediamo prima cosa succede in un caso concreto, e poi generalizziamo.

Consideriamo dunque una particella libera unidimensionale ($\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R})$); sappiamo che l'operatore posizione X agisce su $\varphi \in \mathcal{H}$ come:

$$(X\varphi)(x) = x\varphi(x)$$

Scegliamo dunque un intervallo $\Delta = [y_1, y_2]$; con una misura di posizione stabiliamo se la particella si trova in Δ oppure no. Supponiamo che il risultato di questa misura permetta di stabilire che effettivamente la posizione particella appartiene a Δ . Cerchiamo dunque di capire qual è la nuova funzione d'onda $\varphi_{t_0^+}$ della particella subito dopo la misura.

Sicuramente, innanzitutto, la $\varphi_{t_0^+}$ sarà nulla fuori da Δ ; poiché la misura è ideale, inoltre, il “disturbo” al sistema sarà minimo, e pertanto la $\varphi_{t_0^+}$ coinciderà con la φ_{t_0} in Δ :

$$\varphi_{t_0^+} = \begin{cases} \varphi_{t_0}(x) & x \in \Delta \\ 0 & x \notin \Delta \end{cases} \quad (2.11)$$

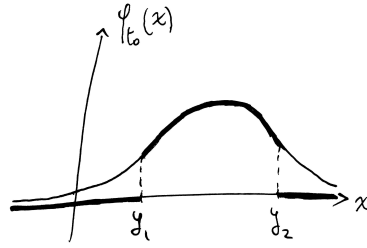


Figura 2.16: Grafico di φ_{t_0}

In generale, dunque, la nuova funzione d'onda non sarà normalizzata.

Proviamo ora a generalizzare il tutto.

In 1.2.3 avevamo introdotto, per operatori lineari su spazi hilbertiani di dimensione infinita, la famiglia di proiettori:

$$P_y = \int_{-\infty}^y |x\rangle \langle x| dx$$

tali che:

$$(P_y\varphi)(x) = \begin{cases} \varphi(x) & x \leq y \\ 0 & x > y \end{cases}$$

Possiamo dunque effettuare la decomposizione spettrale dell'operatore X :

$$X = \int_{\sigma(X)} y dP_y = \int_{\mathbb{R}} x |x\rangle \langle x| dx$$

Allora possiamo riscrivere la (2.11) come:

$$\varphi_{t_0^+}(x) = ((P_{y_2} - P_{y_1})\varphi_{t_0})(x)$$

ma $P_{y_2} - P_{y_1} := P_\Delta$ è ancora un proiettore, dunque:

$$\varphi_{t_0^+}(x) = (P_\Delta \varphi_{t_0})(x)$$

e possiamo anche scrivere una rappresentazione “astratta” di P_Δ :

$$P_\Delta = \int_\Delta |x\rangle \langle x| dx = \int_{y_1}^{y_2} |x\rangle \langle x| dx$$

Sia ora A una generica grandezza a spettro continuo, con a valore spettrale:

$$A |a_\sigma\rangle = a |a_\sigma\rangle$$

con σ indice (discreto) di degenerazione. Inoltre $|a_\sigma\rangle \notin \mathcal{H}$, e vale l'ortonormalità generalizzata:

$$\langle a_\sigma | a_{\sigma'} \rangle = \delta_{\sigma\sigma'} \delta(a - a')$$

Introduciamo ora la famiglia di proiettori:

$$P_a = \sum_\sigma \int_{\inf \sigma(A)}^a |b_\sigma\rangle \langle b_\sigma| db$$

tali dunque che:

$$A = \int_{\sigma(A)} b dP_b$$

Scegliamo $\Delta \subseteq \sigma(A)$ e effettuiamo una misura di A , ottenendo a come risultato.

Se $a \in \Delta$, allora:

$$|\psi_{t^+}\rangle = P_\Delta |\psi_t\rangle \quad P_\Delta = \sum_\sigma \int_\Delta |b_\sigma\rangle \langle b_\sigma| db$$

Esempio: consideriamo una particella unidimensionale in una buca infinita e simmetrica di potenziale, cioè $\mathcal{H} = L^2(-\frac{a}{2}; \frac{a}{2})$; supponiamo che all'istante t_0 lo stato del sistema sia descritto dalla funzione:

$$\varphi_0(x) = c$$

con c costante non nulla.

1. Determinare $W_{t_0}^H(E_1)$
2. All'istante t_0 si effettua una misura dell'energia, e si trova effettivamente E_1 . Determinare $\varphi_t(x)$ per $t > t_0$

Soluzione:

1. Si ha:

$$W_{t_0}^H(E_1) = \frac{\langle \varphi_0 | P_{E_1} | \varphi_0 \rangle}{\|\varphi_0\|^2} \quad \|\varphi_0\|^2 = \int_{-a/2}^{a/2} |c|^2 dx = a|c|^2$$

Poiché $P_{E_1} = |\varphi_{E_1}\rangle \langle \varphi_{E_1}|$, allora:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_0 | P_{E_1} | \varphi_0 \rangle &= \langle \varphi_0 | \varphi_{E_1} \rangle \langle \varphi_{E_1} | \varphi_0 \rangle = |\langle \varphi_{E_1} | \varphi_0 \rangle|^2 = \left| \int_{-a/2}^{a/2} dx c \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) \right|^2 = |c|^2 \frac{2}{a} \left| \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \frac{a}{\pi} \cos u du \right|^2 = \\ &= |c|^2 \frac{2a}{\pi^2} |2|^2 = \frac{8}{\pi^2} |c|^2 a \Rightarrow W_{t_0}^H(E_1) = \frac{8}{\pi^2} \frac{|c|^2 a}{|c|^2 a} = \frac{8}{\pi^2} < 1 \end{aligned}$$

ove nella penultima riga abbiamo effettuato il cambio di variabile $(\pi/a)x = u$.

2. Poiché il risultato della misura è E_1 , $|\varphi_{t_0^+}(x)\rangle = |\varphi_{E_1}(x)\rangle = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right)$, e dunque:

$$|\varphi_t\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t_0)} |\varphi_{E_1}\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E_1(t-t_0)} |\varphi_{E_1}\rangle \sim |\varphi_{E_1}\rangle$$

ove l'ultimo passaggio è dovuto al fatto che $e^{-\frac{i}{\hbar}E_1(t-t_0)}$ è una costante complessa, un fattore di fase, ossia se lo stato iniziale è un'autostato dell'hamiltoniano allora l'evoluzione temporale lo lascia inalterato.

Notare che accade sempre che se $|\psi_{t_0}\rangle = |\varphi_{E_n}\rangle$ allora $|\psi_t\rangle = |\varphi_{E_n}\rangle$.

Proseguiamo ora nello studio del sistema introdotto nell'esempio precedente. Supponiamo che a \bar{t} si misuri X , e si determina che la particella si trova in $[0, a/2]$. Determiniamo lo stato del sistema subito dopo la misura. Si avrà:

$$\begin{aligned} |\psi_{\bar{t}^+}\rangle &= P_{\Delta}^X |\psi_{\bar{t}}\rangle & P_{\Delta}^X &= \int_{\Delta} |x\rangle \langle x| dx \Rightarrow \\ \Rightarrow \psi_{\bar{t}^+}(x) &= (P_{\Delta}^X \psi_{\bar{t}})(x) = \begin{cases} 0 & -\frac{a}{2} \leq x < 0 \\ \varphi_{E_1}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) & 0 \leq x \leq \frac{a}{2} \end{cases} \end{aligned}$$

La situazione è dunque la seguente:

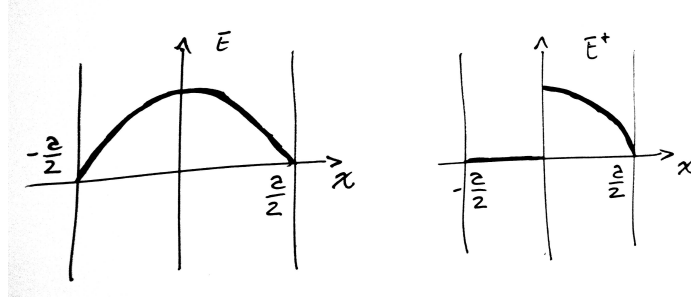


Figura 2.17: Situazione considerata

Introduciamo ora un'altra grandezza fisica, la *parità*. Ad essa associamo l'operatore di parità \mathcal{P} (che abbiamo già incontrato), tale che:

$$(\mathcal{P}\varphi)(x) = \varphi(-x)$$

Abbiamo già mostrato che è un operatore lineare, limitato e autoaggiunto. È anche unitario, ossia $\mathcal{P}^2 = \mathbb{1}$, e pertanto gli unici autovalori di \mathcal{P} sono +1 e -1; le sue autofunzioni sono poi le funzioni pari (o simmetriche) e dispari (o antisimmetriche):

$$\begin{aligned} (\mathcal{P}\varphi_s)(x) &= \varphi_s(x) \Leftrightarrow \varphi_s(-x) = \varphi_s(x) \\ (\mathcal{P}\varphi_a)(x) &= -\varphi_a(x) \Leftrightarrow \varphi_a(-x) = -\varphi_a(x) \end{aligned}$$

I proiettori di \mathcal{P} , poi, sono:

$$P_{+1} = \frac{\mathbb{1} + \mathcal{P}}{2} \quad P_{-1} = \frac{\mathbb{1} - \mathcal{P}}{2}$$

Infatti, se φ è una generica funzione:

$$(P_{+1}\varphi)(x) = \frac{1}{2}(\varphi(x) + \varphi(-x)) \quad (P_{-1}\varphi)(x) = \frac{1}{2}(\varphi(x) - \varphi(-x))$$

sono rispettivamente, simmetrica e antisimmetrica.

In un sistema fisico semplice come quello che stiamo studiando non è ben chiaro cosa significhi misurare la parità; in casi più complessi, però, la cosa può essere molto più comprensibile (ad esempio in un decadimento, misurando la distribuzione angolare dei prodotti di decadimento si può risalire alla parità dello stato iniziale della particella decaduta).

Tornando al problema, calcoliamo $\langle \mathcal{P} \rangle_{\bar{t}^+}$:

$$\langle \mathcal{P} \rangle_{\bar{t}^+} = \frac{\langle \psi_{\bar{t}^+} | \mathcal{P} | \psi_{\bar{t}^+} \rangle}{\|\psi_{\bar{t}^+}\|^2}$$

Come abbiamo già notato, $\|\psi_{\bar{t}^+}\|^2 \neq \|\psi_{\bar{t}}\|^2$; infatti:

$$\|\psi_{\bar{t}^+}\|^2 = \int_{-a/2}^{a/2} |\psi_{\bar{t}^+}(x)|^2 dx = \int_0^{a/2} \frac{2}{a} \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) dx = \frac{1}{2}$$

Inoltre:

$$(\mathcal{P}\psi_{\bar{t}^+})(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) & -\frac{a}{2} \leq x \leq 0 \\ 0 & 0 < x \leq \frac{a}{2} \end{cases}$$

Dunque:

$$\langle \psi_{\bar{t}^+} | \mathcal{P} | \psi_{\bar{t}^+} \rangle = \int_{-a/2}^{a/2} \bar{\psi}_{\bar{t}^+}(x) (\mathcal{P} \psi_{\bar{t}^+})(x) dx = 0$$

(cosa che potevamo anche dedurre dalla figura.

Calcoliamo ora il valor medio della posizione:

$$\langle X \rangle_{\bar{t}^+} = \frac{\langle \psi_{\bar{t}^+} | X | \psi_{\bar{t}^+} \rangle}{\| \psi_{\bar{t}^+} \|^2} = 2 \langle \psi_{\bar{t}^+} | X | \psi_{\bar{t}^+} \rangle = 2 \int_0^{a/2} x \frac{2}{a} \cos^2 \left(\frac{\pi}{a} x \right) dx = \frac{4}{a} \frac{a^2}{\pi^2} \int_0^{\pi/2} y \cos^2 y dy$$

ove abbiamo effettuato la sostituzione $(\pi/a)x = y$. Dunque:

$$\langle X \rangle_{\bar{t}^+} = 4 \frac{a}{\pi^2} \frac{1}{4} [y^2 + 2y \sin y \cos y - \sin^2 y]_0^{\pi/2} = \frac{a}{\pi^2} \left(\frac{\pi^2}{4} - 1 \right) = a \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{\pi^2} \right)$$

Calcoliamo ora $W_{\bar{t}^+}^X(\Delta')$, con $\Delta' = [0; a/4]$:

$$\begin{aligned} X_{\bar{t}^+}^W(\Delta') &= \int_0^{a/4} w_{\bar{t}^+}^X(x) dx = \int_0^{a/4} \frac{|\psi_{\bar{t}^+}(x)|^2}{\| \psi_{\bar{t}^+} \|^2} dx = 2 \int_0^{a/4} |\psi_{\bar{t}^+}(x)|^2 dx = 2 \int_0^{a/4} \frac{2}{a} \cos^2 \left(\frac{\pi}{a} x \right) dx = \frac{4}{a} \frac{a}{\pi} \int_0^{\pi/4} \cos^2 y dy = \\ &= \frac{4}{\pi} \frac{1}{2} (y + \sin y \cos y)_0^{\pi/4} = \frac{2}{\pi} \left(\frac{\pi}{4} + \frac{1}{2} \right) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \end{aligned}$$

Determiniamo ora $W_t^H(E_n)$, con $t > \bar{t}^+$.

Poiché $[H, H] = 0$, allora $W_t^H(E_n) = W_{\bar{t}^+}^H(E_n)$. Dunque:

$$W_{\bar{t}^+}^H(E_n) = \frac{\langle \psi_{\bar{t}^+} | P_{E_n} | \psi_{\bar{t}^+} \rangle}{\| \psi_{\bar{t}^+} \|^2} \quad P_{E_n} = | \varphi_{E_n} \rangle \langle \varphi_{E_n} | \quad \Rightarrow \quad W_{\bar{t}^+}^H(E_n) = \frac{|\langle \varphi_{E_n} | \psi_{\bar{t}^+} \rangle|^2}{\| \psi_{\bar{t}^+} \|^2}$$

Ricordandoci che:

$$\varphi_{E_n}(x) \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{a}} \cos \left(n \frac{\pi}{a} x \right) & n \text{ dispari} \\ \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \left(n \frac{\pi}{a} x \right) & n \text{ pari} \end{cases}$$

allora, per n dispari:

$$\langle \varphi_{E_n} | \psi_{\bar{t}^+} \rangle = \int_0^{a/2} \frac{2}{a} \cos \left(n \frac{\pi}{a} x \right) \cos \left(\frac{\pi}{a} x \right) dx = \frac{1}{2} \delta_{1,n}$$

mentre per n pari:

$$\langle \varphi_{E_n} | \psi_{\bar{t}^+} \rangle = \int_0^{a/2} \frac{2}{a} \sin \left(n \frac{\pi}{a} x \right) \cos \left(\frac{\pi}{a} x \right) dx = \frac{2}{n} \frac{n}{n^2 - 1}$$

Quindi:

$$W_t^H(E_n) = \begin{cases} \frac{1}{2} \delta_{1,n} & n \text{ dispari} \\ \frac{8}{\pi^2} \frac{n^2}{(n^2 - 1)^2} & n \text{ pari} \end{cases}$$

Grandezze compatibili

Vogliamo ora provare a rispondere alla seconda delle nostre domande iniziali, ossia: quante e quali misure dobbiamo effettuare su un sistema all'istante t per prepararlo in uno stato noto?

Consideriamo per ora grandezze a spettro discreto.

Sia dunque A grandezza a spettro discreto $\sigma(A)$, che supponiamo non degenerare, ossia $A | \varphi_i \rangle = a_i | \varphi_i \rangle$, e misuriamo A all'istante t ottenendo a_i come risultato. Sappiamo dunque che:

$$| \psi_t \rangle = P_i | \psi_t \rangle = | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \psi_t \rangle \sim | \varphi_i \rangle$$

Dunque, se lo spettro è non degenere basta una misura di A per preparare il sistema in un dato stato noto ($|\varphi_i\rangle$). Se invece lo spettro di A è degenere, ossia $A|\varphi_{i\sigma}\rangle = a_i|\varphi_{i\sigma}\rangle$, allora:

$$|\psi_{t+}\rangle = P_i|\psi_t\rangle = \sum_{\sigma} |\varphi_{i\sigma}\rangle \langle \varphi_{i\sigma}|\psi_t\rangle$$

Lo stato del sistema non è dunque completamente determinato, perché i coefficienti $\langle \varphi_{i\sigma}|\psi_t\rangle$ sono a priori noti (perché lo stesso $|\psi_t\rangle$ non è noto).

L'idea è dunque quella di ricorrere alla misura di altre osservabili per “raffinare” l'informazione a nostra disposizione. Questa nuova misura, però, non potrà essere di una grandezza qualunque, altrimenti potremmo rischiare di distruggere l'informazione accumulata con la misura di A . A questo scopo è utile introdurre il concetto di *grandezze compatibili*. Diremo che una grandezza B è compatibile con A se, misurata A all'istante t con risultato a_i e B all'istante t^+ con risultato b_k , allora la probabilità che una misura di A all'istante t^{++} dia nuovamente a_i come risultato è 1, e questo per ogni t , a_i e b_k .

Ciò significa proprio che la misura di B non distrugge l'informazione che avevamo ottenuto con la misura di A .

Mostriamo ora un risultato matematico, che non dimostriamo. Supponiamo di avere due operatori autoaggiunti a spettro discreto A e B . Allora $[A, B] = 0$ se e solo se commutano i corrispondenti proiettori, ossia se e solo se $[P_i^A, P_k^B]$ per ogni i e k . In particolare, se:

$$A|\varphi_{i\sigma}\rangle = a_i|\varphi_{i\sigma}\rangle \quad B|\psi_{k\tau}\rangle = b_k|\psi_{k\tau}\rangle$$

allora:

$$P_i^A = \sum_{\sigma} |\varphi_{i\sigma}\rangle \langle \varphi_{i\sigma}| \quad P_k^B = \sum_{\tau} |\psi_{k\tau}\rangle \langle \psi_{k\tau}|$$

Vediamo ora dei criteri di compatibilità fra grandezze:

1. B è compatibile con A se e solo se A e B ammettono un sistema completo di autostati comuni
2. B è compatibile con A se e solo se $[A, B] = 0$

Prima di dimostrarle, notiamo un paio di cose:

- la relazione di compatibilità è simmetrica
- esistono casi (non li incontreremo in questo corso) nei quali il dominio di $[A, B]$ non è più denso in \mathcal{H} anche se quelli di A e B lo erano, e dunque il secondo criterio non è più valido

Dimostriamoli:

1. Supponiamo A e B compatibili, e misuriamo A all'istante t ottenendo a_i come risultato. Allora si avrà $|\psi_t\rangle \rightarrow P_i^A|\psi_t\rangle$; all'istante t^+ misuriamo B ottenendo b_k come risultato, dunque $P_i^A|\psi_t\rangle \rightarrow P_k^B P_i^A|\psi_t\rangle$. Se B è compatibile con A , dunque, $P_k^B P_i^A|\psi_t\rangle$ oltre a essere autostato di B relativo a b_k è anche autostato di A relativo a a_i . Ma allora $P_k^B P_i^A|\psi_t\rangle$ è autostato comune a A e B ; possiamo dunque scrivere:

$$P_k^B P_i^A|\psi_t\rangle = \sum_{\tau} c_{ik\tau} |\varphi_{ik\tau}\rangle$$

Ora, poiché valgono le relazioni di completezza:

$$\sum_i P_i^A = \mathbb{1} \quad \sum_k P_k^B = \mathbb{1}$$

allora, se $\psi \in \mathcal{H}$:

$$\sum_{i,k} P_k^B P_i^A|\psi_t\rangle = \sum_{i,k,\tau} |\varphi_{ik\tau}\rangle \Rightarrow |\psi\rangle = \sum_{i,k,\tau} c_{ik\tau} |\varphi_{ik\tau}\rangle$$

Dunque, ogni $\psi \in \mathcal{H}$ si può scomporre in una base costituita da autostati comuni di A e B .

Supponiamo ora che A e B ammettano un sistema completo di autostati comuni $\{|\varphi_{ik\tau}\rangle\}$. Allora:

$$A|\varphi_{ik\tau}\rangle = a_i|\varphi_{ik\tau}\rangle \quad B|\varphi_{ik\tau}\rangle = b_k|\varphi_{ik\tau}\rangle$$

Prendiamo dunque $\varphi \in \mathcal{H}$ e scomponiamolo in questa base:

$$|\psi\rangle = \sum_{i,k,\tau} c_{ik\tau} |\varphi_{ik\tau}\rangle$$

Misuriamo ora A ottenendo a_i come risultato; allora:

$$|\varphi\rangle \longrightarrow \sum_{k,\tau} c_{ik\tau} |\varphi_{ik\tau}\rangle$$

Misuriamo poi B ottenendo b_k come risultato, e quindi:

$$|\varphi\rangle \longrightarrow \sum_{k,\tau} c_{ik\tau} |\varphi_{ik\tau}\rangle \longrightarrow \sum_{\tau} c_{ik\tau} |\varphi_{ik\tau}\rangle$$

e l'ultimo termine appartiene ancora all'autospazio di A relativo ad a_i ; pertanto $W_{i++}^A(a_i) = 1$, e quindi B è compatibile con A

2. Supponiamo B compatibile con A , e dunque supponiamo che A e B ammettano un sistema completo di autostati comuni $\{|\varphi_{ik\tau}\rangle\}$.

Siccome $\{|\varphi_{ik\tau}\rangle\}$ è base per \mathcal{H} , mostriamo che A e B commutano quando agiscono su questa base:

$$AB|\varphi_{ik\tau}\rangle = A(b_k|\varphi_{ik\tau}\rangle) = b_k A|\varphi_{ik\tau}\rangle = b_k a_i |\varphi_{ik\tau}\rangle$$

$$BA|\varphi_{ik\tau}\rangle = B(a_i|\varphi_{ik\tau}\rangle) = a_i B|\varphi_{ik\tau}\rangle = a_i b_k |\varphi_{ik\tau}\rangle$$

Dunque $[A, B] = 0$.

Supponiamo ora invece che A e B commutino. Poiché commutano, lo fanno anche i loro proiettori, ossia $[P_i^A, P_k^B] = 0$. Misuriamo A all'istante t ottenendo a_i come risultato, e quindi $|\psi\rangle \rightarrow P_i^A |\psi\rangle$; a t^+ misuriamo B ottenendo b_k , e dunque $P_i^A |\psi\rangle \rightarrow P_k^B P_i^A |\psi\rangle = P_i^A P_k^B |\psi\rangle$ perché i proiettori di A e B commutano. Questo stato appartiene però all'autostato di A relativo all'autovalore a_i . Dunque, $W_{i++}^A(a_i) = 1$, ossia B è compatibile con A

Le proprietà delle grandezze fisiche compatibili sono dimostrabili anche se possiedono spettro continuo. Diremo che due grandezze fisiche A e B a spettro continuo sono compatibili se e solo se ammettono un sistema completo di autofunzionali comuni, o equivalentemente se e solo se commutano, ossia $[A, B] = 0$.

Torniamo dunque al problema originario: quante e quali misure si devono effettuare per preparare lo stato di un sistema?

Supponiamo di avere un insieme completo di osservabili compatibili A_1, \dots, A_n a spettro discreto. Allora:

$$\begin{aligned} A_1 |a_1 \ a_2 \ \dots \ a_N\rangle &= a_1 |a_1 \ a_2 \ \dots \ a_N\rangle \\ &\vdots \\ A_i |a_1 \ a_2 \ \dots \ a_N\rangle &= a_i |a_1 \ a_2 \ \dots \ a_N\rangle \\ &\vdots \\ A_N |a_1 \ a_2 \ \dots \ a_N\rangle &= a_N |a_1 \ a_2 \ \dots \ a_N\rangle \end{aligned}$$

che scriviamo, in forma compatta:

$$\vec{A}|\vec{a}\rangle = \vec{a}|\vec{a}\rangle \quad (2.12)$$

sottintendendo che ogni autovalore appartiene a un insieme discreto. L'insieme A_1, \dots, A_n è completo se per ogni insieme di autovalori a_1, \dots, a_n c'è al più un'unica soluzione linearmente indipendente della (2.12), ossia se il sistema (2.12) ha solo soluzioni non degeneri.

In un insieme completo di osservabili compatibili, se a un istante t si misurano le grandezze¹⁰ A_1, \dots, A_N e si ottengono i risultati a_1, \dots, a_N , allora lo stato del sistema immediatamente dopo le misure effettuate è dato dall'autostato $|a_1 \dots a_N\rangle$.

Esempio: Sia $\mathcal{H} = \mathbb{C}^3$, e consideriamo le due osservabili:

$$A = a \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad B = b \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \\ 0 & 3 & 0 \end{pmatrix}$$

con $a, b \in \mathbb{R} \setminus \{0\}$ e $a \neq -3b$. Quali fra i seguenti formano un insieme di osservabili compatibili?

$$\{A\} \quad \{B\} \quad \{A, B\} \quad \{A^2, B\} \quad \{A + B\}$$

Soluzione:

$\{A\}$: non è un insieme di osservabili compatibili, perché esiste un autovalore degenero; i risultati possibili di una misura di A sono infatti a e $-a$, e se il risultato di una misura di A è $-a$ lo stato del sistema non è univocamente determinato. Infatti:

$$+a \leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad -a \leftrightarrow u \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + v \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$\{B\}$: Gli autovalori e autovettori di B risultano:

$$3b \leftrightarrow u \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{v}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad -3b \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

e dunque neanche $\{B\}$ è un insieme di osservabili compatibili, in quanto se il risultato di una misura di B è $3b$ lo stato non è univocamente determinato

$\{A, B\}$: Poiché una misura di A può avere come risultato a e $-a$, mentre una di B $3b$ e $-3b$, si presentano quattro possibili casi:

$(a, 3b)$: lo stato è determinato perché la misura di B non aggiunge informazione alla misura di A ; infatti lo stato finale è $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$. Analogamente, se misuriamo B e poi A , la misura di A “raffina” l’informazione acquisita con la misura di B

$(a, -3b)$: gli autospazi relativi ad a e $-3b$ sono ortogonali fra loro, e quindi questo caso non è fisicamente realizzabile

$(-a, 3b)$: in questo caso lo stato finale è $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$

$(-a, -3b)$: in questo caso lo stato finale è $\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}$

Dunque, fissata la coppia di possibili risultati delle misure di A e B , il risultato finale o non è possibile o costituisce una base ortonormale di \mathbb{C}^3 . Pertanto, $\{A, B\}$ è un insieme completo di osservabili compatibili

$\{A^2, B\}$: Si ha $A^2 = a^2 \mathbb{1}$; pertanto, l’unico risultato possibile di una misura di A^2 è a^2 , e lo stato non viene alterato dopo questa misura, visto che $A^2 \propto \mathbb{1}$. L’insieme in esame è dunque equivalente a $\{B\}$, che sappiamo già non essere un insieme completo di osservabili compatibili. Pertanto, neanche $\{A^2, B\}$ è un insieme completo di osservabili compatibili.

¹⁰In realtà, sarebbe più corretto dire: a t si misura A_1 , a t^+ si misura A_2 , a t^{++} si misura A_3 ecc.

$\{A+B\}$: Si ha:

$$A+B = \begin{pmatrix} a+3b & 0 & 0 \\ 0 & -a & 3b \\ 0 & 3b & -a \end{pmatrix}$$

e risulta che i suoi autovalori sono $a+3b$ e $-a \pm 3b$, e che i relativi autovettori sono tutti distinti. Pertanto, gli autovalori di $A+B$ sono non degeneri, e quindi lo stato del sistema è univocamente determinato dopo una misura di $A+B$. Dunque, $\{A+B\}$ è un insieme completo di osservabili compatibili.

Vediamo ora cosa succede per grandezze a spettro continuo.

Si avrà che \vec{A} è un insieme di osservabili compatibili se l'equazione generalizzata agli autovalori:

$$\vec{A}|\vec{a}\rangle = \vec{a}|\vec{a}\rangle$$

ammette al più un unico autofunzionale linearmente indipendente come soluzione.

Con una misura simultanea di \vec{A} volta ad accertare che il risultato cada all'interno di un intervallo $\vec{\Delta}$, se la misura ha esito positivo allora:

$$|\psi\rangle \longrightarrow \int_{\vec{\Delta}} |\vec{a}\rangle \langle \vec{a}|\psi\rangle d^N a$$

Se Δ è composto da intervalli sufficientemente piccoli lo stato, ai fini pratici, risulta determinato.

Rispetto al caso discreto, dunque, l'informazione relativa allo stato iniziale non è del tutto eliminabile (ossia, c'è comunque una dipendenza dallo stato iniziale).

Esempio: Consideriamo una particella tridimensionale priva di spin (vedremo poi meglio di cosa si tratta), e dunque $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$. Un insieme completo di grandezze osservabili a spettro discreto è $\vec{X} = (X_1, X_2, X_3)$, ossia le tre componenti della posizione della particella. Dunque, la soluzione del sistema:

$$\vec{X}|\vec{x}\rangle = \vec{x}|\vec{x}\rangle$$

non ha degenerazione.

Si dice, poi, che \vec{X} definisce la “rappresentazione” delle coordinate, nel senso che poiché il sistema non ha degenerazione possiamo introdurre la normalizzazione generalizzata:

$$\langle \vec{x}|\vec{y}\rangle = \delta^{(3)}(\vec{x} - \vec{y})$$

e vale poi la relazione di completezza:

$$\int |\vec{x}\rangle \langle \vec{x}| d^3x = 1$$

Possiamo dunque sfruttare questa rappresentazione per esprimere un elemento astratto ψ di \mathcal{H} :

$$|\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} |\vec{x}\rangle \langle \vec{x}|\psi\rangle d^3x$$

In questo caso, $\langle \vec{x}|\psi\rangle = \psi(\vec{x})$ fornisce la rappresentazione delle coordinate del vettore astratto $|\psi\rangle$.

Possiamo dunque far agire \vec{X} sulle funzioni d'onda:

$$(\vec{X}\varphi)(\vec{x}) = \vec{x}\varphi(\vec{x})$$

e analogamente:

$$(\vec{P}\varphi)(\vec{x}) = -i\hbar\vec{\nabla}\varphi(\vec{x})$$

Anche le tre componenti dell'impulso $\vec{P} = (P_1, P_2, P_3)$, infine, formano un insieme complesso di osservabili compatibili, e dunque il sistema:

$$\vec{P}|\vec{p}\rangle = \vec{p}|\vec{p}\rangle$$

non ha degenerazione, e vale:

$$\langle \vec{p}|\vec{p}'\rangle = \delta^{(3)}(\vec{p} - \vec{p}') \quad \int_{\mathbb{R}^3} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| d^3p = 1$$

Perciò \vec{P} definisce la rappresentazione degli impulsi:

$$|\psi\rangle = \int_{\mathbb{R}^3} |\vec{p}\rangle \langle \vec{p} | \psi \rangle$$

ossia, $|\psi\rangle$ può essere rappresentato tramite i coefficienti $\tilde{\psi}(p) = \langle \vec{p} | \psi \rangle$, che è proprio la rappresentazione degli impulsi dell'elemento $|\psi\rangle$. Dunque:

$$(\vec{P}\tilde{\psi})(p) = p\tilde{\psi}(p)$$

e analogamente:

$$(\vec{X}\tilde{\psi})(p) = i\hbar \vec{\nabla}_p \tilde{\psi}(p)$$

Generalizziamo quanto appena visto.

Sia \vec{A} insieme completo di osservabili compatibili; allora vale il sistema:

$$\vec{A}|\vec{a}\rangle = \vec{a}|\vec{a}\rangle$$

e, supponendo \vec{A} a spettro continuo, vale anche:

$$\int |\vec{a}\rangle \langle \vec{a}| = 1$$

Se inoltre $|\psi\rangle \in \mathcal{H}$:

$$|\psi\rangle = \int |\vec{a}\rangle \langle \vec{a} | \psi \rangle d^N a$$

e $\langle \vec{a} | \psi \rangle = \psi(\vec{a})$ costituisce una rappresentazione di $|\psi\rangle$.

In sostanza, ogni volta che abbiamo un insieme completo di osservabili compatibili abbiamo anche una rappresentazione per gli elementi dello spazio hilbertiano.

2.5 Sistemi a più particelle, particelle identiche

2.5.1 Sistemi a più particelle

Prima di passare allo studio di sistemi fisici particolari, studiamo la situazione in cui si deve descrivere un sistema composto da più di una particella.

Quando si ha a che fare con sistemi fisici con più di una particella, è molto utile il concetto di *prodotto tensore* di più spazi hilbertiani. Siano dunque \mathcal{H}_1 e \mathcal{H}_2 spazi hilbertiani, con $|\varphi_n^1\rangle$ base di \mathcal{H}_1 e $|\varphi_n^2\rangle$ base di \mathcal{H}_2 . Allora, il loro *prodotto tensore* $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ è lo spazio vettoriale generato dalla base $|\varphi_n^1\rangle \otimes |\varphi_n^2\rangle$, ove $|\varphi_n^1\rangle \otimes |\varphi_n^2\rangle$ è una forma bilineare, la quale a due elementi $|\psi_1\rangle \in \mathcal{H}_1$ e $|\psi_2\rangle \in \mathcal{H}_2$ associa un numero complesso:

$$|\varphi_n^1\rangle \otimes |\varphi_n^2\rangle : |\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle \longrightarrow \langle \psi_1 | \varphi_n^1 \rangle \langle \psi_2 | \varphi_n^2 \rangle$$

Pertanto, un generico elemento di $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ sarà del tipo:

$$\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2 \ni |\psi\rangle = \sum_{m,n} c_{mn} |\varphi_n^1\rangle \otimes |\varphi_m^2\rangle$$

Il prodotto scalare in $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ è definito in questo modo:

$$(\langle \varphi_n^1 | \otimes \langle \varphi_m^2 |) (|\varphi_{n'}^1\rangle \otimes |\varphi_{m'}^2\rangle) = \langle \varphi_n^1 | \varphi_{n'}^1 \rangle \langle \varphi_m^2 | \varphi_{m'}^2 \rangle = \delta_{nn'} \delta_{mm'}$$

ove l'ultimo passaggio è lecito se la base è ortonormale.

In questo spazio hilbertiano si distinguono due tipi di elementi: quelli fattorizzabili e quelli non fattorizzabili.

Quelli fattorizzabili sono scrivibili nella forma:

$$|\psi\rangle = \sum_{mn} c_{mn} |\varphi_n^1\rangle \otimes |\varphi_m^2\rangle = \sum_{mn} a_n b_m |\varphi_n^1\rangle \otimes |\varphi_m^2\rangle$$

Quelli non fattorizzabili, invece, si dicono *entangled*.

Supponiamo A_1 operatore autoaggiunto di \mathcal{H}_1 , e A_2 di \mathcal{H}_2 ; a partire da questi si può costruire un operatore autoaggiunto in $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$:

$$A = A_1 \otimes A_2 \rightsquigarrow A |\varphi_n^1\rangle \otimes |\varphi_m^2\rangle = A^1 |\varphi_n^1\rangle \otimes A^2 |\varphi_m^2\rangle$$

Un caso particolare è quando uno dei due operatori è l'identità:

$$A = A_1 \otimes \mathbb{1} \quad B = \mathbb{1} \otimes A_2$$

In questo caso:

$$\begin{aligned} AB &= (A_1 \otimes \mathbb{1})(\mathbb{1} \otimes A_2) = A_1 \otimes A_2 \\ BA &= (\mathbb{1} \otimes A_2)(A_1 \otimes \mathbb{1}) = A_1 \otimes A_2 \end{aligned} \Rightarrow [A, B] = 0$$

Dunque, ogni operatore che agisce solo su uno dei due spazi commuta con ogni operatore che agisce solo sull'altro spazio.

Come esempio, consideriamo una buca simmetrica infinita di potenziale, al cui interno si trovano due particelle diverse, di masse m_1 e m_2 , tra loro non interagenti.

Allora $\mathcal{H}_1 = \mathcal{H}_2 = L^2(-\frac{a}{2}; \frac{a}{2})$; inoltre:

$$\begin{aligned} H_1 |\varphi_{n_1}^1\rangle &= E_{n_1}^1 |\varphi_{n_1}^1\rangle & H_2 |\varphi_{n_2}^2\rangle &= E_{n_2}^2 |\varphi_{n_2}^2\rangle \\ E_{n_1}^1 &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_1 a^2} n_1^2 & E_{n_2}^2 &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_2 a^2} n_2^2 \end{aligned}$$

Lo spazio hilbertiano relativo a questo sistema, dunque, sarà $\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ generato da $|\varphi_{n_1}^1\rangle \otimes |\varphi_{n_2}^2\rangle$. Poiché le particelle non sono interagenti, inoltre, possiamo rappresentare l'hamiltoniano totale del sistema come:

$$H = H_1 \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes H_2$$

2.5.2 Particelle identiche

Per *particelle identiche* intendiamo particelle con caratteristiche intrinseche (massa, carica ecc.) identiche.

La differenza fondamentale fra meccanica classica e quantistica è che in quest'ultima due particelle identiche non sono distinguibili.

Consideriamo infatti un sistema fisico classico composto da due particelle identiche puntiformi. Se all'istante t_0 misuriamo le posizioni \vec{x}_{01} , \vec{x}_{02} e le velocità \vec{v}_{01} , \vec{v}_{02} , possiamo identificare le due particelle, che chiameremo 1 e 2; lo sviluppo temporale del sistema sarà infatti determinato una volta risolte le equazioni dinamiche del sistema stesso, che restituiranno le leggi orarie $\vec{x}_1(t)$ e $\vec{x}_2(t)$. È sempre possibile, dunque, distinguere le particelle 1 e 2. Consideriamo invece l'analogo sistema, unidimensionale in meccanica quantistica. Supponiamo di conoscere le due funzioni d'onda delle particelle all'istante t_0 , e che queste siano dei pacchetti d'onda; l'evoluzione temporale del sistema, come sappiamo, porterà allo sparpagliamento del pacchetto:

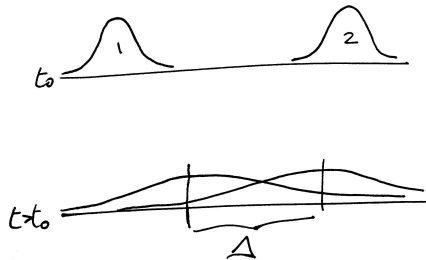


Figura 2.18: Sparpagliamento dei pacchetti di due particelle identiche

Se si rileva una particella in Δ , è evidente che non siamo in grado di stabilire quale delle due particelle abbiamo osservato: in meccanica quantistica due particelle identiche sono indistinguibili.

Consideriamo ora un sistema composto da due particelle identiche in tre dimensioni. Lo stato del sistema, allora, sarà descritto da una funzione d'onda del tipo $\Psi(q_1, q_2)$, con $q_1 = (\vec{x}_1, s_1)$ e s_1 componente lungo una direzione fissata, ad esempio lungo l'asse z , dello spin. Noi ancora non sappiamo cosa sia di preciso lo spin, ma per ora pensiamolo come una coordinata aggiuntiva necessaria per descrivere la particella. Poiché però queste particelle sono indistinguibili, allora $\Psi(q_1, q_2)$ e $\Psi(q_2, q_1)$ rappresentano lo stesso stato, ossia:

$$\Psi(q_2, q_1) = \lambda \Psi(q_1, q_2)$$

Quindi:

$$\begin{aligned} \Psi(q_1, q_2) &= \lambda \Psi(q_2, q_1) = \lambda^2 \Psi(q_1, q_2) \quad \Rightarrow \\ \Rightarrow \quad \lambda^2 &= 1 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} \lambda = 1 \Rightarrow \Psi(q_2, q_1) = \Psi(q_1, q_2) \\ \lambda = -1 \Rightarrow \Psi(q_2, q_1) = -\Psi(q_1, q_2) \end{cases} \end{aligned}$$

Nel primo caso, ossia $\lambda = 1$, si dice che le particelle obbediscono alla *statistica di Bose-Einstein*, mentre nel secondo alla *statistica di Fermi-Dirac*.

Non ci addentreremo in questi argomenti, ma possiamo comunque fare delle osservazioni:

- Come si può sapere se un sistema è soggetto alla statistica di Bose-Einstein o a quella di Fermi-Dirac? Esiste un risultato, detto *teorema di spin e statistica*, che stabilisce che particelle con spin¹¹ intero obbediscono alla statistica di Bose-Einstein, e sono detti *bosoni* (ad esempio i fotoni, il bosone di Higgs, gli atomi con numero atomico pari), mentre quelle con spin semi-intero obbediscono a quella di Fermi-Dirac, e sono detti *fermioni* (ad esempio l'elettrone, il protone, il neutrone, il neutrino, gli atomi con numero atomico dispari). La dimostrazione di questo teorema è però possibile solo in una teoria quantistica relativistica.
- In realtà, tutto quello che abbiamo detto non vale se il sistema è bidimensionale, invece che tridimensionale. In due dimensioni, infatti, esistono infinite statistiche distinte. Consideriamo infatti due particelle identiche in due dimensioni, e introduciamo la coordinata relativa $\vec{r} = \vec{x}_2 - \vec{x}_1$. Supponiamo ora di far fare “un giro” alla particella 2, una circonferenza alla fine della quale essa tornerà nella posizione iniziale. Lo scambio delle due particelle consiste, in questa configurazione del sistema, nel mandare \vec{r} in $-\vec{r}$, con un percorso come il (b) in figura:

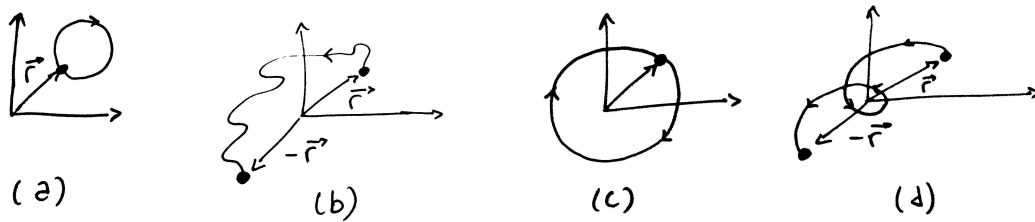


Figura 2.19: Scambi possibili in due dimensioni

Se dunque ora consideriamo il percorso (c), in questo caso non è avvenuto nessuno scambio, ma la particella 2 ha comunque fatto un “giro” intorno alla 1. In (d), invece, si è effettuato uno scambio e un giro. Si evince dunque che esistono infiniti modi topologicamente distinti di scambiare le particelle; se ad esempio chiamiamo $2n$ la situazione in cui si compiono n giri senza nessuno scambio e $2n + 1$ quella in cui si compie anche lo scambio, si ha:

$$\Psi_{n+1} = e^{i\alpha} \Psi_n \quad \Psi_n = e^{in\alpha} \Psi_0$$

e poiché $\alpha \in \mathbb{R}$, esistono infinite statistiche diverse.

Per noi questa osservazione, comunque, è poco più di una curiosità. (**RISCRIVERE**)

¹¹Lo vedremo meglio, ma per spin si intende $S = \max(s)$, e S può assumere solo valori interi o semi-interi.

Vogliamo ora capire qual è lo spazio hilbertiano che descrive un sistema composto da n particelle identiche. Se consideriamo due particelle identiche in una buca infinita di potenziale e consideriamo l'equazione agli autovalori per gli hamiltoniani delle due particelle:

$$H_1 \varphi_{n_1}(x_1) = E_{n_1} \varphi_{n_1}(x_1) \quad H_2 \varphi_{n_2}(x_2) = E_{n_2} \varphi_{n_2}(x_2)$$

Si possono presentare allora i seguenti casi:

$n_1 = n_2$: In questo caso $\varphi_{n_1}(x_1)\varphi_{n_2}(x_2)$ è base per lo spazio hilbertiano

$n_1 \neq n_2$: In questo caso si ha che un elemento della base è:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{n_1}(x_1)\varphi_{n_2}(x_2) + \varphi_{n_1}(x_2)\varphi_{n_2}(x_1)]$$

Pertanto, lo spazio hilbertiano \mathcal{H} che descrive un sistema composto da due particelle identiche che soddisfano la statistica di Bose-Einstein è il sottospazio di $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ costituito dalle funzioni d'onda completamente simmetriche

Se invece le particelle soddisfano la statistica di Fermi-Dirac, allora:

$n_1 = n_2$: si dovrebbe avere che $\varphi_{n_1}(x_1)\varphi_{n_1}(x_2)$ è base dello spazio hilbertiano, ma questa è una funzione simmetrica e pertanto non può appartenere allo spazio hilbertiano in questione. Ciò è un'espressione del *principio di esclusione di Pauli*: due particelle identiche che obbediscono alla statistica di Fermi-Dirac non possono occupare lo stesso stato quantico.

$n_1 \neq n_2$: in questo caso elemento della base è:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\varphi_{n_1}(x_1)\varphi_{n_2}(x_2) - \varphi_{n_1}(x_2)\varphi_{n_2}(x_1)]$$

Pertanto, lo spazio hilbertiano che descrive due particelle identiche che soddisfano la statistica di Fermi-Dirac è il sottospazio di $\mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$ costituito dalle sole funzioni d'onda antisimmetriche

Questa procedura si estende naturalmente anche al caso di n particelle: se il sistema è composto da n particelle identiche che soddisfano la statistica di Bose-Einstein, allora lo spazio hilbertiano che descrive il sistema è il sottospazio di $\mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_n$ costituito dalle funzioni d'onda completamente simmetriche, mentre se soddisfa la statistica di Fermi-Dirac è il sottospazio di $\mathcal{H}_1 \otimes \dots \otimes \mathcal{H}_n$ costituito dalle funzioni d'onda completamente antisimmetriche.

2.6 Oscillatore armonico unidimensionale

Rianalizziamo brevemente questo sistema in ambito classico.

La lagrangiana del sistema è:

$$L = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}kx^2$$

con $k > 0$ costante elastica; la relativa hamiltoniana è:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

L'equazione del moto del corpo è dunque:

$$m\ddot{x} + kx = 0$$

e la sua soluzione è:

$$x(t) = A \cos(\omega t + \varphi) \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

che è un moto armonico, ove ω è detta *pulsazione* ed è tale che $T = 2\pi/\omega$, con T periodo del moto; A e φ sono inoltre costanti determinate dalle condizioni iniziali $x(0)$ e $\dot{x}(0)$: sono dunque possibili tutti i valori dell'energia

$E \geq 0$. Inoltre l'energia minima del sistema è $E = 0$, e fissato un valore dell'energia esiste una regione di spazio "proibita":

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \geq \frac{1}{2}kx^2 \Rightarrow x^2 \leq \frac{2E}{k} \Rightarrow |x| \leq \sqrt{\frac{2E}{k}}$$

Analizziamo ora l'oscillatore armonico quantistico, e vedremo che queste ultime tre caratteristiche saranno contraddette.

Va detto che anche in meccanica quantistica l'oscillatore armonico è un sistema molto importante, perché se V è un generico potenziale con un minimo locale in x_0 , possiamo studiare il sistema localmente attorno a x_0 approssimandolo come un oscillatore armonico quantistico:

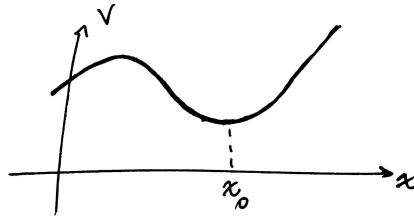


Figura 2.20: Potenziale considerato

$$V(x) = V(x_0) + V'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots$$

Ora, $V(x_0)$ è una costante, e pertanto la possiamo porre uguale a zero; inoltre $V'(x_0) = 0$ perché x_0 è un minimo. Dunque:

$$V(x) = \frac{1}{2} \underbrace{V''(x_0)}_{>0} (x - x_0)^2 + \dots$$

È una situazione analoga al pendolo semplice: la sua equazione dinamica è $m\ddot{x} + k \sin x = 0$, che non è un'equazione risolvibile facilmente a meno che non si usi l'approssimazione di piccole oscillazioni, nel qual caso $\sin x \sim x$, e l'equazione diventa semplicissima.

L'oscillatore armonico quantistico avrà hamiltoniano (si è già posto $k = m\omega^2$):

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2$$

Possiamo dunque risolvere l'equazione agli autovalori di H :

$$(H\varphi_E)(x) = E\varphi_E(x) \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_E(x) + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \varphi_E(x) = E\varphi_E(x)$$

Si tratta di un approccio analogo a quello che avevamo seguito in 2.3.1 nel caso del potenziale costante a tratti, che noi però non seguiremo.

Usiamo infatti un metodo più algebrico. Riscriviamo innanzitutto H in termini di due operatori a e a^+ , detti rispettivamente *di creazione* e *di distruzione*, così definiti:

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} X + i \frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}} P \right)$$

$$a^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} X - i \frac{1}{\sqrt{m\omega\hbar}} P \right)$$

Trattati come quantità classiche, a e a^+ sono adimensionali. Le relazioni inverse di quelle appena trovate sono:

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a^+ + a) \quad P = i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}} (a^+ - a) \quad (2.13)$$

In termini di a e a^+ , si ha:

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

Infatti:

$$\begin{aligned} a^+ a &= \frac{1}{2} \left(\frac{m\omega}{\hbar} X^2 + \frac{1}{m\omega\hbar} P^2 - \frac{i}{\hbar} PX + \frac{i}{\hbar} XP \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{m\omega}{\hbar} X^2 + \frac{1}{m\omega\hbar} P^2 + \frac{i}{\hbar} [X, P] \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{m\omega}{\hbar} X^2 + \frac{1}{m\omega\hbar} P^2 - 1 \right) \\ \Rightarrow \quad \hbar\omega a^+ a &= \left(\underbrace{\frac{1}{2} m\omega^2 X^2 + \frac{1}{2m} P^2}_{=H} - \frac{1}{2} \hbar\omega \right) \Rightarrow H = \hbar\omega \left(a^+ a + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

Chiamiamo dunque $N = a^+ a$ *operatore numero*, e studiamo l'equazione agli autovalori di N . Dunque:

$$N |\varphi_n\rangle = n |\varphi_n\rangle$$

Si ha inoltre:

$$[a, a^+] = 1 \quad [N, a] = -a \quad [N, a^+] = a^+$$

Infatti (la prima dimostrazione è lasciata per esercizio):

$$[N, a] = Na - aN = a^+ aa - aa^+ a = \underbrace{(a^+ a - aa^+)}_{=[a^+, a]=-1} a = -a$$

$$[N, a^+] = Na^+ - a^+ N = a^+ aa^+ - a^+ a^+ a = a^+ \underbrace{(aa^+ - a^+ a)}_{=[a, a^+]=1} = a^+$$

Da ciò deriva che:

1. $n \geq 0$
2. se $n = 0$ allora $a |\varphi_n\rangle = 0$
3. se $n \neq 0$ allora $a |\varphi_n\rangle \propto |\varphi_{n-1}\rangle$ (da ciò deriva il nome *operatore di distruzione*)
4. $a^+ |\varphi_n\rangle \propto |\varphi_{n+1}\rangle \quad \forall n$ (da ciò deriva il nome *operatore di creazione*)

Dimostriamole:

1. $\|a\varphi_n\|^2 \geq 0$, ma $\|a\varphi_n\| = \langle \varphi_n | a^+ a | \varphi_n \rangle = n \|\varphi_n\|^2$; poiché $\|\varphi_n\|^2 \geq 0$, allora necessariamente $n \geq 0$
2. $\|a\varphi_0\|^2 = 0 \|\varphi_0\|^2 = 0 \Rightarrow a |\varphi_0\rangle = 0$
3. $N(a |\varphi_n\rangle) = (Na - aN + aN) |\varphi_n\rangle = ([N, a] + aN) |\varphi_n\rangle = (-a + aN) |\varphi_n\rangle = (-a + an) |\varphi_n\rangle = (n-1)a |\varphi_n\rangle$,
ossia $a |\varphi_n\rangle$ è autovettore di N relativo all'autovalore $n-1$.
4. Si dimostra come la 3

Vediamo ora le conseguenze di queste proprietà.

Innanzitutto, i possibili valori di n sono interi, zero incluso. Supponiamo infatti che, per assurdo, n non sia intero; allora, agendo un certo numero (finito) di volte con l'operatore a si finirà con l'ottenere $0 < n < 1$. Se applicassimo un'altra volta l'operatore di distruzione, finiremmo nella regione $n < 0$, che è impossibile per la proprietà 1. Dunque n dev'essere intero: in questo modo, infatti, una volta giunti in $n = 0$, per la proprietà 2 applicando ancora a si otterrà sempre 0.

Pertanto, poiché gli autovalori di N sono $n = 0, 1, 2, \dots$, l'operatore hamiltoniano ha spettro discreto:

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

Vorremmo dunque determinare più esplicitamente gli autostati dell'hamiltoniano, ossia vogliamo determinare φ_n nella rappresentazione delle coordinate:

$$\varphi_n = \langle x | \varphi_n \rangle$$

Per farlo, determiniamo lo stato fondamentale $\varphi_0(x)$ e poi $\varphi_n(x)$ per $n > 0$ sfruttando il fatto che $(a^+)^n |\varphi_0\rangle \propto |\varphi_n\rangle$. Cerchiamo di fissare la costante di proporzionalità: abbiamo già visto che $\|a\varphi_n\|^2 = n\|\varphi_n\|^2$; allora assumendo che $\|\varphi_n\| = 1$, ossia che la base sia ortonormale, si ha:

$$\|a\varphi_n\| = \sqrt{n} \Rightarrow a|\varphi_n\rangle = \sqrt{n}|\varphi_{n-1}\rangle$$

Si ha, inoltre:

$$\|a^+ \varphi_n\|^2 = \langle \varphi_n | aa^+ | \varphi_n \rangle = \langle \varphi_n | \underbrace{a^+ a}_{=N} + \underbrace{[a, a^+]}_{=1} | \varphi_n \rangle = (n+1)\|\varphi_n\|^2 = n+1$$

Con lo stesso ragionamento, dunque:

$$a^+ |\varphi_n\rangle = \sqrt{n+1} |\varphi_{n+1}\rangle \Rightarrow (a^+)^n |\varphi_0\rangle = \sqrt{n!} |\varphi_n\rangle \Rightarrow |\varphi_n\rangle = \frac{(a^+)^n}{\sqrt{n!}} |\varphi_0\rangle$$

Ora, sappiamo che $a|\varphi_0\rangle = 0$. Pertanto possiamo esprimerla nella rappresentazione delle coordinate come:

$$\langle x | a | \varphi_0 \rangle = 0 \Rightarrow (a\varphi_0)(x) = 0$$

In questa rappresentazione, come già visto, si ha:

$$a = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x + \frac{i}{\sqrt{m\omega\hbar}} (-i\hbar) \frac{d}{dx} \right)$$

e dunque:

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x + \frac{i}{\sqrt{m\omega\hbar}} (-i\hbar) \frac{d}{dx} \right) \varphi_0(x) = 0 \Rightarrow \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x + \frac{i}{\sqrt{m\omega\hbar}} (-i\hbar) \frac{d}{dx} \right) \varphi_0(x) = 0$$

Ponendo:

$$\xi := \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$$

questa diventa:

$$\left(\xi + \frac{d}{d\xi} \right) \varphi_0(\xi) = 0$$

Una soluzione di quest'equazione è:

$$\varphi_0(\xi) = \text{cost.} e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

ove la costante viene fissata per normalizzazione. Risultata:

$$\varphi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2}$$

$$|\varphi_0(x)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sigma_x} e^{-\frac{x^2}{2\sigma_x^2}} \quad \sigma_x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$$

Si tratta dunque di una gaussiana centrata nell'origine e con deviazione standard σ_x . Poiché inoltre l'equazione ha una sola soluzione linearmente indipendente, lo stato è non degenere; poiché gli altri autostati li otterremo applicando più volte a^+ a $|\varphi_0\rangle$, *tutti* gli stati sono non degeneri.

Pertanto, per l'oscillatore armonico quantistico, lo spettro dell'hamiltoniano H è discreto e non degenere.

Dunque:

$$\varphi_n(x) = \langle x | \varphi_n \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \langle x | (a^+)^n | \varphi_0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} ((a^+)^n \varphi_0)(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \frac{1}{\sqrt{2^n}} \left(\xi - \frac{d}{d\xi} \right)^n \left[\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} e^{-\frac{\xi^2}{2}} \right]$$

Si ha inoltre:

$$\left(\xi - \frac{d}{d\xi}\right)^n e^{-\frac{\xi^2}{2}} = H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

ove $H_n(\xi)$ sono i *polinomi di Hermite* di grado n ; i polinomi di Hermite godono della seguente proprietà sotto parità:

$$H_n(-\xi) = (-1)^n H_n(\xi)$$

Lasciamo come esercizio il calcolo dei primi polinomi di Hermite. Risulta:

$$H_0(\xi) = 1 \quad H_1(\xi) = 2\xi \quad H_3(\xi) = 4\xi^2 - 2 \quad H_4(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi$$

Pertanto:

$$\varphi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!2^n}} \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$$

Ecco alcuni esempi di come sono fatte queste autofunzioni:

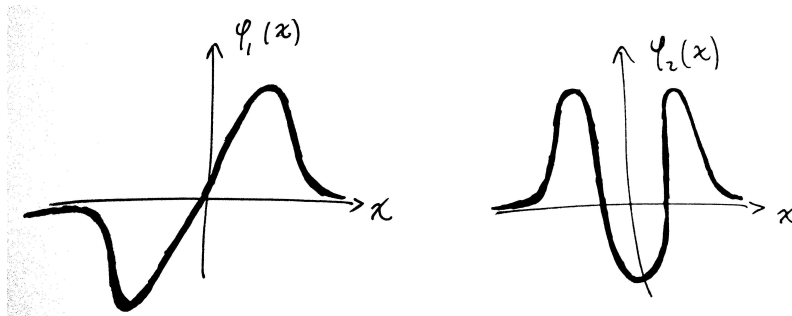


Figura 2.21: Prime due autofunzioni dell'oscillatore armonico

Ricapitoliamo confrontando i casi classico e quantistico:

caso classico
 $\sigma(H)$ continuo

caso quantistico
 $\sigma(H)$ discreto

fissata E esiste una
regione “proibita”

non esistono regioni
“proibite”

l'energia minima è nulla

l'energia minima è positiva

C'è da sottolineare che dire “l'energia minima nel caso classico è nulla” o “l'energia minima nel caso quantistico è positiva” non sono affermazioni del tutto sensate: ciò che conta è che la differenza fra l'energia minima nel caso quantistico (spesso detta *energia di punto zero*) e quella nel caso classico è positiva.

Vogliamo ora mostrare come quest'ultima proprietà, ossia il fatto che $E_{\text{qnt}}^{\min} > 0$, sia legata al principio di indeterminazione di Heisenberg.

Supponiamo per assurdo che $H|\varphi_0\rangle = 0$; allora:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= \langle \varphi_0 | H | \varphi_0 \rangle = 0 \Rightarrow \\ \Rightarrow 0 &= \langle \varphi_0 | \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 X^2 | \varphi_0 \rangle = \frac{1}{2m} \langle \varphi_0 | P^2 | \varphi_0 \rangle + \frac{1}{2} m \omega^2 \langle \varphi_0 | X^2 | \varphi_0 \rangle \end{aligned}$$

Poiché P e X sono autoaggiunti, P^2 e X^2 si dicono *operatori positivi*, ossia gli elementi di matrice $\langle \varphi_0 | P^2 | \varphi_0 \rangle$ e $\langle \varphi_0 | X^2 | \varphi_0 \rangle$ sono non negativi; allora entrambi dovranno essere nulli:

$$\begin{cases} \langle \varphi_0 | X^2 | \varphi_0 \rangle = 0 \\ \langle \varphi_0 | P^2 | \varphi_0 \rangle = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} (\Delta X)_{\varphi_0}^2 = \underbrace{\langle X^2 \rangle}_{=0} - (\langle X \rangle)^2 \geq 0 \Rightarrow \langle X \rangle = 0 \\ (\Delta P)_{\varphi_0}^2 = \underbrace{\langle P^2 \rangle}_{=0} - (\langle P \rangle)^2 \geq 0 \Rightarrow \langle P \rangle = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} (\Delta X)_{\varphi_0} = 0 \\ (\Delta P)_{\varphi_0} = 0 \end{cases}$$

Dunque, se per assurdo esistesse uno stato con energia minima nulla, le fluttuazioni di posizione e impulso sarebbero entrambe nulle, violando palesemente il principio di indeterminazione di Heisenberg.

Vediamo ora qualche esercizio.

Esercizio: Calcolare, per un oscillatore armonico quantistico, $\langle X \rangle_{\varphi_n}$, $\langle P \rangle_{\varphi_n}$, $\langle X^2 \rangle_{\varphi_n}$, $\langle P^2 \rangle_{\varphi_n}$, $(\Delta X)_{\varphi_n}$, $(\Delta P)_{\varphi_n}$, e verificare che vale il principio di indeterminazione di Heisenberg.

Soluzione: Non sappiamo come gli operatori X e P agiscano sui φ_n , mentre sappiamo bene come lo fanno a e a^+ . Usiamo pertanto la (2.13) per esprimere X e P in funzione di a e a^+ :

$$X = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a^+ + a) \quad P = i\sqrt{\frac{m\omega\hbar}{2}}(a^+ - a)$$

Allora:

$$\langle X \rangle_{\varphi_n} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle \varphi_n | (a^+ + a) | \varphi_n \rangle = 0$$

ove l'ultimo passaggio è dovuto al fatto che l'azione di a o a^+ su $|\varphi_n\rangle$ restituisce qualcosa di proporzionale a $|\varphi_{n-1}\rangle$ o a $|\varphi_{n+1}\rangle$, entrambi ortogonali a $|\varphi_n\rangle$.

Per lo stesso motivo, si ha $\langle P \rangle_{\varphi_n} = 0$.

Inoltre:

$$\begin{aligned} \langle X^2 \rangle_{\varphi_n} &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle \varphi_n | (a^+ + a)^2 | \varphi_n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle \varphi_n | (a^+)^2 + a^+a + aa^+ + a^2 | \varphi_n \rangle = \\ &= \frac{\hbar}{2m\omega} \langle \varphi_n | a^+a + aa^+ | \varphi_n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle \varphi_n | a^+a + a^+a + [a, a^+] | \varphi_n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle \varphi_n | 2N + 1 | \varphi_n \rangle = \frac{\hbar}{2m\omega} \langle \varphi_n | 2n + 1 | \varphi_n \rangle \Rightarrow \\ &\Rightarrow \langle X^2 \rangle_{\varphi_n} = \frac{\hbar}{2m\omega} (2n + 1) \end{aligned}$$

Analogamente, risulta:

$$\langle P^2 \rangle_{\varphi_n} = \frac{m\omega\hbar}{2} (2n + 1)$$

Inoltre:

$$\begin{aligned} (\Delta X)_{\varphi_n}^2 &= \langle X^2 \rangle_{\varphi_n} - (\langle X \rangle_{\varphi_n})^2 = \langle X^2 \rangle_{\varphi_n} = \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right) \\ (\Delta P)_{\varphi_n}^2 &= \langle P^2 \rangle_{\varphi_n} - (\langle P \rangle_{\varphi_n})^2 = \langle P^2 \rangle_{\varphi_n} = m\omega\hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) \end{aligned}$$

Dunque:

$$\begin{aligned} (\Delta X)_{\varphi_n}^2 (\Delta P)_{\varphi_n}^2 &= \frac{\hbar}{m\omega} \left(n + \frac{1}{2} \right) m\omega\hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar^2 \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \\ \Rightarrow (\Delta X)_{\varphi_n} (\Delta P)_{\varphi_n} &= \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) \geq \frac{\hbar}{2} \end{aligned}$$

ove l'uguaglianza vale per $n = 0$.

2.6.1 Operatore di traslazione

Introduciamo ora una famiglia di operatori, detti *operatori di traslazione*:

$$T_\alpha = e^{\frac{i}{\hbar}\alpha P}$$

con P operatore impulso e $\alpha \in \mathbb{R}$. La famiglia $\{T_\alpha\}$ è dunque composta da operatori unitari:

$$T_\alpha T_\alpha^\dagger = e^{\frac{i}{\hbar}\alpha P} e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha P} = T_\alpha^\dagger T_\alpha = \mathbb{1}$$

Si tratta, in realtà, di un gruppo unitario continuo a un parametro, con generatore P .

Vogliamo capire cosa accade quando applichiamo questo operatore sulle grandezze di un sistema fisico. Se A è una grandezza fisica, definiamo:

$$A' = T_\alpha A T_\alpha^\dagger$$

Allora:

$$P' = T_\alpha P T_\alpha^+ = e^{\frac{i}{\hbar} \alpha P} P e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha P} = e^{\frac{i}{\hbar} \alpha P} e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha P} P = P$$

ove il penultimo passaggio è dovuto al fatto che ogni operatore commuta con qualunque sua funzione (in particolare, in questo caso, con l'esponenziale).

Per la posizione, invece¹²:

$$X' = e^{\frac{i}{\hbar} \alpha P} X e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha P} = X + \left[\frac{i}{\hbar} \alpha P, X \right] + \frac{1}{2} \left[\frac{i}{\hbar} \alpha P, \left[\frac{i}{\hbar} \alpha P, X \right] \right] + \dots = X + \frac{i}{\hbar} \alpha \underbrace{[P, X]}_{-i\hbar \mathbb{1}} + \frac{1}{2} \frac{i}{\hbar} \alpha \underbrace{\left[P, \left[\frac{i}{\hbar} \alpha P, X \right] \right]}_{=0} + \dots$$

ove il doppio commutatore è nullo (insieme a tutti i termini di ordine superiore) in quanto poiché $[P, X] \propto \mathbb{1}$ quest'ultimo commuta con qualsiasi cosa. Dunque:

$$X' = X + \frac{i}{\hbar} \alpha (-i\hbar) \mathbb{1} = X + \alpha \mathbb{1} \quad \Rightarrow \quad X' = X + \alpha \mathbb{1}$$

ed è proprio da questa proprietà che T_α prende il nome di *operatore di traslazione*.

Vediamo anche come trasformano gli autofunzionali della posizione. Per farlo consideriamo l'equazione:

$$X |x\rangle = x |x\rangle$$

Applicando T_α ad ambo i membri e sfruttando l'unitarietà di T_α :

$$T_\alpha X |x\rangle = x T_\alpha |x\rangle \quad \Rightarrow \quad \underbrace{T_\alpha X T_\alpha^+}_{=X'} T_\alpha |x\rangle = x T_\alpha |x\rangle \quad \Rightarrow \quad (X + \alpha \mathbb{1}) T_\alpha |x\rangle = x T_\alpha |x\rangle \quad \Rightarrow \quad X T_\alpha |x\rangle = (x - \alpha) T_\alpha |x\rangle$$

Pertanto, $T_\alpha |x\rangle$ è un autofunzionale di X relativo al valore spettrale $x - \alpha$, ossia:

$$T_\alpha |x\rangle = |x - \alpha\rangle$$

Esercizio: Una particella di carica q in una dimensione è soggetta ad un potenziale composto di due parti, una armonica e una elettrostatica, che deriva da un campo elettrico \mathcal{E} costante uniforme, ossia:

$$H = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 X^2 - q \mathcal{E} X$$

con $q, \mathcal{E} \in \mathbb{R}$.

Vogliamo sfruttare l'operatore di traslazione per ricondurre quest'hamiltoniano a quello di un oscillatore armonico. Si ha:

$$X'^2 = T_\alpha X^2 T_\alpha^+ = \underbrace{T_\alpha X T_\alpha^+}_{X'} \underbrace{T_\alpha X T_\alpha^+}_{X'} = (X + \alpha)^2$$

Dunque:

$$H' = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 (X + \alpha)^2 - q \mathcal{E} (X + \alpha) \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{:=V'(X)}$$

Scegliamo dunque α di modo che H' sia un hamiltoniano di tipo armonico:

$$V'(X) = \frac{1}{2} m \omega^2 X^2 + m \omega^2 \alpha X - q \mathcal{E} X + \frac{1}{2} m \omega^2 \alpha^2 - q \mathcal{E} \alpha$$

¹²Ricorda: se A e B sono matrici vale il seguente sviluppo:

$$e^A B e^{-A} = B + [A, B] + \frac{1}{2} [A, [A, B]] + \dots$$

per annullare la parte lineare in X poniamo:

$$\alpha = \frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2} \Rightarrow V'(X) = \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 - \underbrace{\frac{1}{2}\frac{q^2\mathcal{E}^2}{m\omega^2}}_{:=c} \Rightarrow V'(X) = \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 + c \Rightarrow H' = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2 + c$$

Si avrà che i nuovi autovalori dell'hamiltoniano sono:

$$E'_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + c$$

Cerchiamo dunque di determinare le autofunzioni di H' . Si ha:

$$H'|\varphi_n\rangle = E'_n|\varphi_n\rangle \Rightarrow T_\alpha H T_\alpha^+ |\varphi_n\rangle = E'_n|\varphi_n\rangle \Rightarrow T_\alpha^+ T_\alpha H T_\alpha^+ |\varphi_n\rangle = E_n T_\alpha^+ |\varphi_n\rangle \Rightarrow H T_\alpha^+ |\varphi_n\rangle = E'_n T_\alpha^+ |\varphi_n\rangle$$

Ponendo $|\psi_n\rangle := T_\alpha^+ |\varphi_n\rangle$, allora:

$$H|\psi_n\rangle = E'_n|\psi_n\rangle$$

Pertanto:

$$\sigma(H) = \sigma(H') = \left\{ E'_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) + c \right\}$$

mentre gli autostati di H sono gli $|\psi_n\rangle = T_\alpha^+ |\varphi_n\rangle$; per capire meglio come sono fatti sfruttiamo la rappresentazione delle coordinate:

$$\psi_n(x) = \langle x|\psi_n\rangle = \langle x|T_\alpha^+ |\varphi_n\rangle = \langle T_\alpha x|\varphi_n\rangle = \langle x - \alpha|\varphi_n\rangle = \varphi_n(x - \alpha)$$

ossia, gli autostati di H sono gli autostati dell'hamiltoniano armonico H' traslati di α .

Studiamo ora l'evoluzione temporale del sistema; supponiamo che all'istante $t = 0$ il sistema si trovi nello stato:

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_0\rangle + |\psi_1\rangle)$$

Vogliamo determinare $\langle X \rangle_t$, con $t > 0$. Si ha:

$$|\psi_t\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(e^{-\frac{i}{\hbar}E'_0 t} |\psi_0\rangle + e^{-\frac{i}{\hbar}E'_1 t} |\psi_1\rangle \right) = \frac{e^{-\frac{i}{\hbar}E'_0 t}}{\sqrt{2}} \left(|\psi_0\rangle + e^{-i\frac{E'_1 - E'_0}{\hbar} t} |\psi_1\rangle \right) \sim \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\psi_0\rangle + e^{-i\frac{E'_1 - E'_0}{\hbar} t} |\psi_1\rangle \right)$$

e, poiché $E'_1 - E'_0 = \hbar\omega$:

$$|\psi_t\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\psi_0\rangle + e^{-i\omega t} |\psi_1\rangle)$$

Dunque:

$$\langle X \rangle_t = \frac{1}{\underbrace{||\psi_t||^2}_{=1}} \frac{1}{2} (\langle \psi_0| + e^{i\omega t} \langle \psi_1|) X (|\psi_0\rangle + e^{-i\omega t} |\psi_1\rangle)$$

Ricordando quindi la relazione fra ψ_n e φ_n (vogliamo ricondurci ai φ_n perché il calcolo di $\langle X \rangle$ per l'oscillatore armonico l'abbiamo già fatto):

$$\begin{aligned} \langle X \rangle_t &= \frac{1}{2} (\langle \psi_0| + e^{i\omega t} \langle \psi_1|) \underbrace{T_\alpha X T_\alpha^+}_{=X'} (|\psi_0\rangle + e^{-i\omega t} |\psi_1\rangle) = \frac{1}{2} (\langle \psi_0| + e^{i\omega t} \langle \psi_1|) (X + \alpha) (|\psi_0\rangle + e^{-i\omega t} |\psi_1\rangle) = \\ &= \alpha \underbrace{\langle \psi_t|\psi_t\rangle}_{=1} + \frac{1}{2} (\langle \psi_0| + e^{i\omega t} \langle \psi_1|) \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^+) (|\psi_0\rangle + e^{-i\omega t} |\psi_1\rangle) = \alpha + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\langle \varphi_0| a e^{-i\omega t} |\varphi_1\rangle + e^{i\omega t} \langle \varphi_1| a^+ |\varphi_0\rangle) = \\ &= \alpha + \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (\langle \varphi_0| e^{-i\omega} |\varphi_0\rangle + e^{i\omega t} \langle \varphi_1|\varphi_1\rangle) = \alpha + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \frac{1}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) = \alpha + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \cos(\omega t) \end{aligned}$$

Pertanto:

$$\langle X \rangle_t = \frac{q\mathcal{E}}{m\omega^2} + \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \cos(\omega t)$$

Dimostriamo infine che l'operatore:

$$\mathcal{P}' = T - \alpha^+ \mathcal{P} T_\alpha$$

commuta con H . Si ha:

$$\begin{aligned} [\mathcal{P}', H] &= \mathcal{P}' H - H \mathcal{P}' = T_\alpha^+ \mathcal{P} T_\alpha H - H T_\alpha^+ \mathcal{P} T_\alpha = T_\alpha^+ T_\alpha T_\alpha^+ H' T_\alpha - T_\alpha^+ H' T_\alpha T_\alpha^+ \mathcal{P} T_\alpha = \\ &= T_\alpha^+ \mathcal{P} H' T_\alpha - T_\alpha^+ H' \mathcal{P} T_\alpha = T_\alpha^+ [\mathcal{P}, H'] T_\alpha \end{aligned}$$

ma H' , a meno di una costante, è l'hamiltoniano di un oscillatore armonico, che commuta con \mathcal{P} . Supponiamo infatti di avere un generico hamiltoniano del tipo:

$$H_p = \frac{p^2}{2m} + V_p(X)$$

con $V_p(X)$ è una funzione pari ($V_p(-X) = V_p(X)$); allora (la verifica della prima relazione è lasciata per esercizio):

$$[\mathcal{P}, p^2] = 0 \quad [\mathcal{P}, V_p] \varphi(x) = \mathcal{P}(V_p \varphi(x)) - V_p(\underbrace{\mathcal{P} \varphi(x)}_{:= \varphi'(x)}) = V_p(-x) \varphi(-x) - V_p(x) \varphi'(x) = V_p(x) \varphi(-x) - V_p(x) \varphi(-x) = 0$$

$$\Rightarrow [\mathcal{P}, H'] = 0 \quad \Rightarrow [\mathcal{P}', H] = 0$$

(come esercizio, studiare come agisce \mathcal{P}' in coordinate).

2.7 Il momento angolare

Rianalizziamo le caratteristiche del momento angolare in meccanica classica.

Consideriamo dunque una particella classica in tre dimensioni; il suo momento angolare è:

$$\vec{\ell} = \vec{r} \times \vec{p}$$

ove \vec{r} è la posizione della particella e \vec{p} il suo impulso. Si tratta di una grandezza fisica a spettro continuo, che si conserva in sistemi isolati o invarianti per rotazioni (come i campi di forze centrali); $\vec{\ell}$ è dunque conservato se il moto della particella si svolge su un piano, o se la sua velocità areolare è costante (come nel caso del moto dei pianeti).

Passiamo ora al caso quantistico. Consideriamo una particella in tre dimensioni; il suo momento angolare è:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{s}$$

ove $\vec{L} = \vec{X} \times \vec{P}$ è l'analogo del momento angolare classico (è una terna di operatori, il cui significato sarà esposto fra poco), detto *momento angolare orbitale*, e \vec{s} è invece una grandezza che non ha analogo classico, detto *momento angolare intrinseco* o *spin*.

Consideriamo il momento angolare orbitale:

$$\vec{L} = \vec{X} \times \vec{P}$$

Il suo significato è il seguente:

$$L_1 = X_2 P_3 - X_3 P_2 \quad L_2 = X_3 P_1 - X_1 P_3 \quad L_3 = X_1 P_2 - X_2 P_1$$

Ricordando che $[X_i, P_j] = i\hbar \delta_{ij}$, si ha:

$$\begin{aligned} [L_1, L_2] &= [X_2 P_3 - X_3 P_2, X_3 P_1 - X_1 P_3] = [X_2 P_3, X_3 P_1] + [X_3 P_2, X_1 P_3] = \\ &= X_2 [P_3, X_3] P_1 + P_2 [X_3, P_3] X_1 = X_2 (-i\hbar) P_1 + P_2 (i\hbar) X_1 = i\hbar (X_1 P_2 - X_2 P_1) = i\hbar L_3 \end{aligned}$$

In generale:

$$[L_i, L_j] = i\hbar \epsilon_{ijk} L_k \quad (2.14)$$

In meccanica quantistica, si chiama *momento angolare* ogni terna di operatori J_i che soddisfa la (2.14). È questa, in realtà, la *vera* definizione di momento angolare in meccanica quantistica.

A partire da questa relazione, sfruttando un metodo simile a quello che abbiamo usato per la risoluzione delle equazioni agli autovalori dell'oscillatore armonico quantistico, possiamo determinare lo spettro del momento angolare.

Introduciamo l'operatore:

$$J^2 = J_1^2 + J_2^2 + J_3^2$$

allora si ha:

$$[J^2; J_i] = 0 \quad \forall i$$

Infatti, ad esempio:

$$[J^2; J_3] = [J_1^2 + J_2^2 + J_3^2; J_3] = [J_1^2; J_3] + [J_2^2; J_3] + [J_3^2; J_3]$$

ora, $[J_3^2; J_3] = 0$ perché J_3 commuta con se stesso; inoltre, poiché $[AB; C] = A[B; C] + [A; C]B$:

$$\begin{aligned} [J^2; J_3] &= J_1[J_1; J_3] + [J_1; J_3]J_1 + J_2[J_2; J_3] + [J_2; J_3]J_2 = J_1 i\hbar \epsilon_{132} J_2 + i\hbar \epsilon_{132} J_2 J_1 + J_2 i\hbar \epsilon_{231} J_1 + i\hbar \epsilon_{231} J_1 J_2 = \\ &= -i\hbar J_1 J_2 - i\hbar J_2 J_1 + i\hbar J_2 J_1 + i\hbar J_1 J_2 = 0 \end{aligned}$$

e analogamente per J_1 e J_2 . Dunque:

$$[J^2; J_i] = 0 \quad \forall i$$

Pertanto, J^2 e J_3 ammettono un sistema completo di autostati comuni, che chiamiamo $|jm\rangle$ ¹³:

$$J^2 |jm\rangle = \hbar^2 j(j+1) |jm\rangle \quad J_3 |jm\rangle = \hbar m |jm\rangle$$

ove è sottinteso l'eventuale indice di degenerazione. Inoltre, J^2 è un operatore positivo, dunque ha necessariamente autovalori non negativi; non è dunque restrittivo supporre $j \geq 0$. Poi, J_3 ha le stesse dimensioni di \hbar (il momento angolare ha le dimensioni di un'azione), pertanto m e j sono numeri puri, adimensionali.

Introduciamo ora due operatori (analoghi di a e a^+ per l'oscillatore armonico quantistico):

$$J_+ = J_1 + iJ_2 \quad J_- = J_1 - iJ_2$$

detti, rispettivamente, *operatore di innalzamento* e *di abbassamento*, che hanno proprietà algebriche importanti, come ad esempio:

$$[J^2; J_{\pm}] = 0 \quad [J_3; J_-] = -\hbar J_- \quad [J_3; J_+] = \hbar J_+ \quad [J_+; J_-] = 2\hbar J_3$$

Consideriamo ora il gruppo $SO(3)$ delle rotazioni tridimensionali: è un gruppo continuo a tre parametri; così come gli elementi di un gruppo continuo a un parametro si possono esprimere come un opportuno esponenziale di un operatore, un $g \in SO(3)$ si può rappresentare come:

$$g = e^{i\alpha^a T_a}$$

ove α^a è una terna di parametri e T_a di operatori, che soddisfano:

$$[T_a, T_b] = i\epsilon_{abc} T_c$$

Vogliamo dunque capire come sono fatti j e m , per poter dunque caratterizzare completamente il momento angolare di una particella.

Si ha che valgono le seguenti proprietà:

1. $-j \leq m \leq j$
2. se $m = -j$, $J_- |j, -j\rangle = 0$, mentre se $m \neq -j$ allora $J_- |jm\rangle \propto |j, m-1\rangle$ (da qui deriva il termine *operatore di abbassamento*)

¹³Nota: $|jm\rangle$ è una scrittura abbreviata per $|\varphi_{jm}\rangle$. Inoltre, le equazioni agli autovalori di J^2 e J_3 le abbiamo scritte in questo modo per convenienza. Infatti, avremmo potuto semplicemente scrivere $J^2 |jm\rangle = \hbar^2 j |jm\rangle$ invece di $J^2 |jm\rangle = \hbar^2 j(j+1) |jm\rangle$; ponendo le equazioni in questo modo, però, i conti diventano più semplici (si tratta di una giustificazione a posteriori).

3. se $m = j$, $J_+ |jj\rangle = 0$, mentre se $m \neq j$ allora $J_+ |jm\rangle \propto |j, m+1\rangle$ (da qui deriva il termine *operatore di innalzamento*)

Dimostriamole; per farlo, è utile notare che:

$$J_+ J_- = (J_1 + iJ_2)(J_1 - iJ_2) = J_1^2 + J_2^2 - iJ_1 J_2 + iJ_2 J_1 = J_1^2 + J_2^2 - i[J_1, J_2] = J_1^2 + J_2^2 - i^2 \hbar J_3 = J^2 - J_3^2 + \hbar J_3 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow J_+ J_- = J^2 - J_3^2 + \hbar J_3$$

e analogamente:

$$J_- J_+ = J^2 - J_3^2 - \hbar J_3$$

Cominciamo con la prima proprietà. Si ha:

$$||J_- |jm\rangle||^2 = \langle jm | J_+ J_- |jm\rangle = \langle jm | J^2 - J_3^2 + \hbar J_3 |jm\rangle = \hbar^2 (j(j+1) - m^2 - m) || |jm\rangle ||^2 \Rightarrow j(j+1) - m(m+1) \geq 0$$

Analogamente, considerando $||J_+ |jm\rangle||^2$:

$$j(j+1) - m(m+1) \geq 0$$

Si verifica (lo si lascia per esercizio) che le due disequazioni si possono riscrivere come:

$$(j-m+1)(j+m) \geq 0 \quad (j-m)(j+m-1) \geq 0$$

Nella prima vale l'uguaglianza per $m = -j$ o $m = j-1$: affinché sia verificata, dunque, m dev'essere compreso fra $-j$ e $j-1$ ¹⁴. Analogamente, per verificare la seconda disequazione m dev'essere compreso fra $-j-1$ e j ; pertanto, affinché entrambe siano verificate, m dovrà essere compreso fra $-j$ e $-j$:

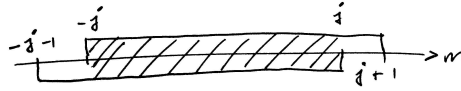


Figura 2.22: Intervallo in cui vive m

Passiamo ora alle altre due. Si ha:

$$||J_{\pm} |jm\rangle||^2 = \hbar^2 [j(j+1) - m(m \pm 1)] || |jm\rangle ||^2$$

Assumendo che gli stati siano normalizzati, ossia $|| |jm\rangle || = 1$, allora:

$$||J_{\pm} |jm\rangle||^2 = \hbar^2 [j(j+1) - m(m \pm 1)]$$

Pertanto, se $m = j$:

$$||J_+ |jj\rangle||^2 = \hbar^2 [j(j+1) - j(j+1)] = 0 \Rightarrow J_+ |jj\rangle = 0$$

e analogamente:

$$||J_- |j, -j\rangle||^2 = \hbar^2 [j(j+1) + j(-j-1)] = 0 \Rightarrow J_- |j, -j\rangle = 0$$

Se invece $m \neq -j$:

$$J^2 (J_- |jm\rangle) = J_- J^2 |jm\rangle = J_- (\hbar^2 j(j+1) |jm\rangle) = \hbar^2 j(j+1) J_- |jm\rangle$$

ossia $J_- |jm\rangle$ è autostato di J^2 di autovalore $j(j+1)$; inoltre:

$$J_3 (J_- |jm\rangle) = (J_3 J_- - J_- J_3 + J_- J_3) |jm\rangle = ([J_3, J_-] + J_- J_3) |jm\rangle = (-\hbar J_- + J_- \hbar m) |jm\rangle = \hbar(m-1) J_- |jm\rangle$$

ossia $J_- |jm\rangle$ è autostato di J_3 con autovalore $\hbar(m-1)$. In particolare:

$$J_- |jm\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |j, m-1\rangle$$

¹⁴***PERCHÉ??***

ove il coefficiente serve affinché $J_- |jm\rangle$ sia normalizzato. Analogamente, se $m \neq j$ si ha (la verifica è lasciata per esercizio):

$$J_+ |jm\rangle = \hbar \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |j, m+1\rangle$$

Vediamo ora le conseguenze di queste proprietà. Fissiamo j ; allora:

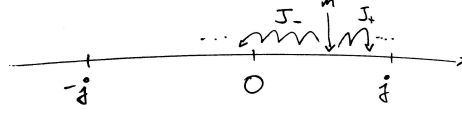


Figura 2.23: Effetto degli operatori J_+ e J_-

Dobbiamo, insomma, essere “sicuri” che applicando J_+ o J_- un certo numero di volte si finisca esattamente su j o $-j$, altrimenti si potrebbe uscire dalla zona “permessa”. Esistono dunque due numeri interi non negativi $p, q \geq 0$ tali che:

$$\begin{cases} m+p=j \\ m-q=-j \end{cases} \Rightarrow p+q=2j \Rightarrow j=\frac{1}{2}(p+q)$$

Poiché p e q sono interi non negativi, allora j è un “semi-intero”, ossia $j = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$. Dunque, i valori possibili per m , a j fissato, sono $2j+1$, e in particolare:

$$-j, -j+1, \dots, j-1, j$$

Abbiamo dunque completamente determinato lo spettro degli operatori J^2 e J_3 :

j	$j(j+1)$	m
0	0	0
1/2	3/4	-1/2, 1/2
1	2	-1, 0, 1
\vdots	\vdots	\vdots

Pertanto, risulta che i valori possibili per il momento angolare in meccanica quantistica sono quantizzati: $\sigma(J^2)$ e $\sigma(J_3)$ sono discreti.

2.7.1 Spin 1/2

Nel paragrafo precedente, quando abbiamo introdotto il momento angolare, abbiamo parlato di particella tri-dimensionale, sottintendendo dunque che $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$. Ci chiediamo ora quale sia lo spazio hilbertiano più piccolo nel quale si possa realizzare l'algebra del momento angolare.

Consideriamo il caso $j = 0$: allora anche $m = 0$, e pertanto lo spazio generato dall'autostato $|00\rangle$ è $\mathcal{H} = \mathbb{C}$, e gli operatori J^2 e J_3 sono banali:

$$J^2 |00\rangle = 0 \quad J_3 |00\rangle = 0$$

dunque, $J^2 = J_3 = 0$.

Se invece $j = 1/2$, allora $m = \pm 1/2$, e pertanto si presentano due possibili stati per la particella:

$$\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

Lo spazio hilbertiano che generano è dunque $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$. Per alleggerire la notazione poniamo:

$$|+\rangle = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad |-\rangle = \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

Nella base $(|+\rangle, |-\rangle)$ di \mathbb{C}^2 si ha:

$$|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Rinominando dunque gli operatori J_i con S_i (stiamo infatti considerando solo il momento angolare intrinseco¹⁵), sappiamo che:

$$S^2 |\pm\rangle = \hbar^2 \frac{3}{4} |pm\rangle \Rightarrow S^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \mathbb{1}$$

Inoltre:

$$S_3 |\pm\rangle = \pm \frac{\hbar}{2} |\pm\rangle \Rightarrow S_3 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Si ha anche:

$$S_+ |+\rangle = 0 \quad S_+ |-\rangle = \hbar |+\rangle \quad S_- |-\rangle = 0 \quad S_- |+\rangle = \hbar |-\rangle$$

Cerchiamo dunque di capire come sono fatte le matrici di S_+ e S_- .

Considerando ad esempio la prima:

$$S_+ = \begin{pmatrix} \langle + | S_+ | + \rangle & \langle + | S_+ | - \rangle \\ \langle - | S_+ | + \rangle & \langle - | S_+ | - \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \langle + | \hbar | + \rangle \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow S_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Infatti:

$$S_+ |-\rangle = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \hbar \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \hbar |+\rangle$$

Analogamente, si ha:

$$S_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

Pertanto:

$$\begin{cases} S_+ = S_1 + iS_2 \\ S_- = S_1 - iS_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} S_1 = \frac{1}{2}(S_+ + S_-) \\ S_2 = \frac{1}{2i}(S_+ - S_-) \end{cases} \Rightarrow S_1 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad S_2 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$$

Abbiamo dunque realizzato l'algebra del momento angolare nello spazio hilbertiano più piccolo possibile.

Il risultato che abbiamo trovato si può esprimere ponendo:

$$S_i = \frac{\hbar}{2} \sigma_i$$

ove σ_i sono le *matrici di Pauli*:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

che soddisfano la relazione:

$$\sigma_i \sigma_j = i \epsilon_{ijk} \sigma_k + \delta_{ij} \mathbb{1}$$

In questo modo infatti S_i soddisfa la definizione di momento angolare:

$$[S_i, S_j] = \frac{\hbar^2}{4} (\sigma_i \sigma_j - \sigma_j \sigma_i) = \frac{\hbar^2}{4} (i \epsilon_{ijk} \sigma_k + \delta_{ij} \mathbb{1} - i \epsilon_{ijk} \sigma_k - \delta_{ij} \mathbb{1}) = \frac{\hbar^2}{4} 2i \epsilon_{ijk} \sigma_k = \frac{\hbar^2}{2} i \epsilon_{ijk} \sigma_k = i \hbar \epsilon_{ijk} S_k$$

Quando abbiamo definito il momento angolare, lo abbiamo implicitamente considerato rispetto all'origine di un sistema di riferimento con assi ortogonali. Possiamo però anche considerare una direzione generica dello spazio, individuata dal versore \hat{u} ; prendendo coordinate polari:

¹⁵Questo però non toglie generalità ai nostri ragionamenti; nel senso: quello che stiamo studiando vale anche per un qualsiasi generico momento angolare con $j = 1/2$.

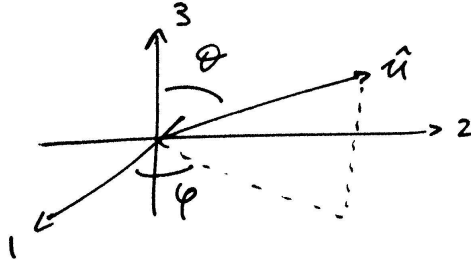


Figura 2.24: Il versore \hat{u} in coordinate polari

Pertanto:

$$\hat{u} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$$

Vogliamo dunque definire la componente del momento angolare \vec{S} lungo la direzione di \hat{u} :

$$S_u = \hat{u} \cdot \vec{S} = \sin \theta \cos \varphi S_1 + \sin \theta \sin \varphi S_2 + \cos \theta S_3$$

Vogliamo dunque determinare quali sono gli autovalori e autovettori di S_u .

Sfruttando le matrici di Pauli:

$$S_u = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta (\cos \varphi - i \sin \varphi) \\ \sin \theta (\cos \varphi + i \sin \varphi) & -\cos \theta \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta e^{-i\varphi} \\ \sin \theta e^{i\varphi} & -\cos \theta \end{pmatrix}$$

Si ha:

$$\text{Tr } S_u = 0 \quad \det S_u = \frac{\hbar^2}{4} (-\cos^2 \theta - \sin^2 \theta) = -\frac{\hbar^2}{4}$$

Dunque, gli autovalori di S_u sono $\pm \hbar/2$, che sono esattamente gli stessi di S_3 . Posto:

$$S_u |\psi_+\rangle = \frac{\hbar}{2} |\psi_+\rangle \quad S_u |\psi_-\rangle = -\frac{\hbar}{2} |\psi_-\rangle$$

si ha:

$$\begin{aligned} |\psi_+\rangle &= \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\frac{\varphi}{2}} |+\rangle + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\frac{\varphi}{2}} |-\rangle = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} \\ |\psi_-\rangle &= -\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\frac{\varphi}{2}} |+\rangle + \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\frac{\varphi}{2}} |-\rangle = \begin{pmatrix} -\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

che è un sistema di autostati ortonormali.

Esercizio: calcolare le fluttuazioni $(\Delta J_1)^2$ e $(\Delta J_2)^2$ supponendo che lo stato del sistema sia $|jm\rangle$.

Soluzione: Si ha:

$$(\Delta J_1)^2 = \langle J_1^2 \rangle - (\langle J_1 \rangle)^2$$

ma:

$$\langle J_1 \rangle = \langle jm | J_1 | jm \rangle = \langle jm | \frac{1}{2} (J_+ + J_-) | jm \rangle = \frac{1}{2} \langle jm | J_+ + J_- | jm \rangle = 0$$

L'azione di J_+ o J_- su $|jm\rangle$, infatti, restituisce $|j, m-1\rangle$ o $|j, m+1\rangle$, che sono ortogonali a $|jm\rangle$. Dunque:

$$\begin{aligned} (\Delta J_1)^2 &= \langle J_1^2 \rangle = \frac{1}{4} \langle jm | (J_+ + J_-)(J_+ + J_-) | jm \rangle = \\ &= \frac{1}{4} \langle jm | J_+^2 + J_+ J_- + J_- J_+ + J_-^2 | jm \rangle = \frac{1}{4} \langle jm | J_+ J_- + J_- J_+ | jm \rangle = \frac{\hbar^2}{4} [j(j+1) - m(m+1) + j(j+1) - m(m-1)] \Rightarrow \\ &\Rightarrow (\Delta J_1)^2 = \frac{\hbar^2}{2} [j(j+1) - m^2] \end{aligned}$$

e poiché $m \in [-j, j]$, allora $(\Delta J_1)^2 > 0$. Per J_2 si trova lo stesso risultato.

2.7.2 Particella in campo magnetico costante uniforme

Consideriamo ora una particella con momento angolare in un campo magnetico uniforme e costante $\vec{\mathcal{B}}$.

Rianalizziamo brevemente il caso classico: la particella avrà un momento di dipolo magnetico proporzionale al momento angolare, ossia $\vec{m} = \gamma \vec{\ell}$, con γ detto *rapporto giromagnetico*. Poiché la particella si trova immersa nel campo \vec{B} , su di essa agisce un momento $\vec{\tau} = \vec{m} \times \vec{\mathcal{B}} = \gamma \vec{\ell} \times \vec{\mathcal{B}}$, e dalla dinamica sappiamo che:

$$\vec{\tau} = \frac{d}{dt} \vec{\ell} \Rightarrow \gamma \vec{\ell} \times \vec{\mathcal{B}} = \frac{d}{dt} \vec{\ell}$$

Se supponiamo che $\vec{\mathcal{B}}$ sia diretto lungo l'asse z , ossia $\vec{\mathcal{B}} = (0, 0, \mathcal{B})$, allora:

$$\frac{d}{dt} \ell_1 = \gamma(\ell_2 \mathcal{B}_3 - \ell_3 \mathcal{B}_2) = \gamma \ell_2 \mathcal{B}$$

$$\frac{d}{dt} \ell_2 = \gamma(\ell_3 \mathcal{B}_1 - \ell_1 \mathcal{B}_3) = -\gamma \ell_1 \mathcal{B}$$

$$\frac{d}{dt} \ell_3 = \gamma(\ell_1 \mathcal{B}_2 - \ell_2 \mathcal{B}_1) = 0$$

Dunque, posto $\omega = \gamma \mathcal{B}$:

$$\ell_3(t) = \text{cost.}$$

$$\begin{pmatrix} \ell_1(t) \\ \ell_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\omega t) & \sin(\omega t) \\ -\sin(\omega t) & \cos(\omega t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell_1(0) \\ \ell_2(0) \end{pmatrix}$$

Il momento angolare $\vec{\ell}$, dunque, precessa attorno alla direzione del campo magnetico (fenomeno noto col nome di *precessione di Larmor*).

Infine, l'energia potenziale della particella in questo sistema è:

$$V = -\vec{m} \cdot \vec{\mathcal{B}}$$

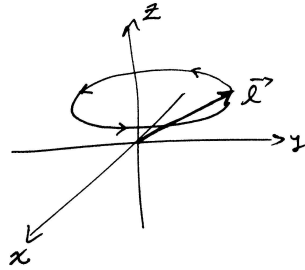


Figura 2.25: Precessione di Larmor

Passiamo ora al caso quantistico. Consideriamo una particella in tre dimensioni con spin 1/2, ossia¹⁶ $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2$. Come base di \mathcal{H} prendiamo il prodotto tensoriale fra una base di $L^2(\mathbb{R}^3)$ e una di \mathbb{C}^2 :

$$\begin{array}{ll} \text{base di } L^2(\mathbb{R}^3): & \{\varphi_n(x)\} \\ \text{base di } \mathbb{C}^2: & \{(1,0), (0,1)\} \end{array} \Rightarrow \text{base di } \mathcal{H}: \left\{ \begin{pmatrix} \varphi_n(\vec{x}) \\ 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ \varphi_n(\vec{x}) \end{pmatrix} \right\}$$

Un generico elemento $|\varphi\rangle$ di \mathcal{H} può dunque essere scritto come:

$$|\varphi\rangle = \sum_n a_{1n} \begin{pmatrix} \varphi_n(\vec{x}) \\ 0 \end{pmatrix} + \sum_m a_{2m} \begin{pmatrix} 0 \\ \varphi_m(\vec{x}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_n a_{1n} \varphi_n(\vec{x}) \\ \sum_m a_{2m} \varphi_m(\vec{x}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{x}) \\ \varphi_2(\vec{x}) \end{pmatrix}$$

ove $\varphi_1, \varphi_2 \in L^2(\mathbb{R}^3)$. Se dunque:

$$|\psi\rangle = \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{x}) \\ \psi_2(\vec{x}) \end{pmatrix}$$

¹⁶Il prodotto tensore è necessario perché lo spin non ha controparte classica, e quindi non può essere descritto all'interno del solo $L^2(\mathbb{R}^3)$.

è un altro elemento di \mathcal{H} , si avrà:

$$\langle \varphi | \psi \rangle := \int (\overline{\varphi}_1(\vec{x}) \psi_1(\vec{x}) + \overline{\varphi}_2(\vec{x}) \psi_2(\vec{x})) d^3x$$

Se poi A è un operatore in $L^2(\mathbb{R}^3)$ e T è un operatore in \mathbb{C}^2 (dunque T è una matrice 2×2), possiamo definire un operatore in \mathcal{H} nel seguente modo:

$$A \otimes T \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{x}) \\ \varphi_2(\vec{x}) \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} (A\varphi_1)(\vec{x}) \\ (A\varphi_2)(\vec{x}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11}A & T_{12}A \\ T_{21}A & T_{22}A \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{x}) \\ \varphi_2(\vec{x}) \end{pmatrix}$$

Vediamo ora un po' di esempi:

- L'energia cinetica della particella è:

$$\frac{P^2}{2m} \otimes \mathbb{1} := \begin{pmatrix} \frac{P^2}{2m} & 0 \\ 0 & \frac{P^2}{2m} \end{pmatrix}$$

- La componente i -esima dello spin della particella è:

$$\mathbb{1} \otimes S_i = \frac{\hbar}{2} \sigma_i$$

mentre il suo modulo quadro:

$$\mathbb{1} \otimes S^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \mathbb{1}$$

Dunque, ad esempio:

$$\mathbb{1} \otimes S_3 = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Gli autovalori di quest'operatore sono $\pm \hbar/2$, mentre i suoi autostati sono:

$$\frac{\hbar}{2} \rightsquigarrow \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{x}) \\ 0 \end{pmatrix} \quad -\frac{\hbar}{2} \rightsquigarrow \begin{pmatrix} 0 \\ \varphi_2(\vec{x}) \end{pmatrix}$$

- Il momento angolare orbitale della particella è:

$$L_i \otimes \mathbb{1} = \begin{pmatrix} L_i & 0 \\ 0 & L_i \end{pmatrix} \quad L^2 \otimes \mathbb{1}$$

ove $L_i = (\vec{X} \times \vec{P})_i$.

Un operatore non banale che agisce sullo spazio hilbertiano $\mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3) \otimes \mathbb{C}^2$ è il momento angolare totale J_i :

$$\vec{J} = \vec{L} \otimes \mathbb{1} + \mathbb{1} \otimes \vec{S}$$

Si dimostra (noi non lo facciamo) che, definito in questo modo, \vec{J} è effettivamente un momento angolare (in senso quantistico).

Nello studio di sistemi fisici, ci sono delle situazioni di particolare interesse:

- Si può trascurare la dipendenza da x del sistema, ossia $\varphi_i(\vec{x}) = c_i \in \mathbb{C}$, e quindi $\mathcal{H} \ni |\varphi\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$, ossia $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2$
- Si può trascurare lo spin, ossia $\varphi_1(\vec{x}) = \varphi_2(\vec{x}) = \varphi(\vec{x})$. Allora:

$$\mathcal{H} \ni \psi = \begin{pmatrix} \varphi_1(\vec{x}) \\ \varphi_2(\vec{x}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi(\vec{x}) \\ \varphi(\vec{x}) \end{pmatrix} \sim \varphi(\vec{x}) \in L^2(\mathbb{R}^3) \quad \Rightarrow \quad \mathcal{H} = L^2(\mathbb{R}^3)$$

Torniamo dunque alla situazione iniziale. Introduciamo l'operatore momento magnetico:

$$\vec{\mathcal{M}} = \gamma \vec{S}$$

(ad essere precisi, dovrebbe essere $\mathbb{1} \otimes \vec{\mathcal{M}} = \gamma \mathbb{1} \otimes \vec{S}$). Si pone $\gamma = g \frac{\mu_B}{\hbar}$, con g costante adimensionale e μ_B è detto *magnetone di Bohr*:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \cdot 10^{-24} JT^{-1}$$

ove e e m_e sono la carica e la massa dell'elettrone.

Ci potremmo chiedere quanto vale g ; a questo livello di trattazione non abbiamo nessuno strumento teorico che ci permetta di predire il suo valore. Nella teoria quantistica relativistica di Dirac, invece, si predice $g = 2$, ma non si tiene conto di diversi effetti quantistici. In elettrodinamica quantistica, invece, si può predire che:

$$g = 2 \times 1.001159652188073(28)$$

(questa per noi in questo momento è solo una curiosità, la rivedremo in altri corsi).

Dunque, l'hamiltoniano della particella sarà:

$$H = \frac{P^2}{2m} \otimes \mathbb{1} - \mathbb{1} \otimes \vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{\mathcal{B}} = \frac{P^2}{2m} \otimes \mathbb{1} - \gamma \mathbb{1} \otimes \vec{S} \cdot \vec{\mathcal{B}} \Rightarrow H = \frac{P^2}{2m} \otimes \mathbb{1} - \gamma \mathcal{B} \mathbb{1} \otimes \vec{S}_3$$

Trascurando la dipendenza da \vec{x} (il sistema è infatti invariante per traslazioni lungo qualunque direzione), \mathcal{H} “collapsa” su \mathbb{C}^2 , e dunque:

$$H = -\gamma \mathcal{B} S_3 = -\omega S_3$$

ove si è posto $\omega = \gamma \mathcal{B}$.

Discutiamo meglio questo sistema con un esercizio.

Esercizio: Nel sistema introdotto in questo paragrafo, a $t = 0$ si misura S_u , con $\hat{u} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$, e si trova come risultato $\hbar/2$.

1. Determinare $W_{t>0}^{S_3}(\hbar/2)$ e $\langle S_3 \rangle_t$
2. Qual è lo stato del sistema all'istante $t > 0$?
3. Determinare $\langle S_1 \rangle_t, \langle S_2 \rangle_t$

Soluzione:

1. S_3 è una costante del moto, perché $H \propto S_3$, e ovviamente S_3 commuta con se stesso. Pertanto $W_{t>0}^{S_3}(\hbar/2) = W_{0+}^{S_3}(\hbar/2)$. Detto $|\varphi_0\rangle$ lo stato del sistema all'istante $t = 0^+$, si ha:

$$W_{0+}^{S_3}\left(\frac{\hbar}{2}\right) = \frac{1}{\|\varphi_0\|^2} \langle \varphi_0 | P_{\hbar/2}^{S_3} | \varphi_0 \rangle$$

Poiché $S_3 |+\rangle = \hbar/2 |+\rangle$, allora $P_{\hbar/2}^{S_3} = |+\rangle \langle +|$, e dato che ¹⁷ $|+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$:

$$P_{\hbar/2}^{S_3} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Inoltre, $|\varphi_0\rangle$ è uguale a $|\psi_+\rangle$, autostato di S_u relativo all'autovalore $\hbar/2$. Si ha dunque:

$$|\varphi_0\rangle = |\psi_+\rangle = \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{-i\frac{\varphi}{2}} \\ \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) e^{i\frac{\varphi}{2}} \end{pmatrix} \Rightarrow \|\varphi_0\|^2 = 1$$

¹⁷Risolviamo l'esercizio usando esplicitamente l'espressione matriciale dei vettori di base di \mathbb{C}^2 ; lo si poteva fare equivalentemente lasciando la notazione astratta in termini di brakets.

Dunque:

$$W_{0+}^{S_3} \left(\frac{\hbar}{2} \right) = |\langle \varphi_0 | + \rangle|^2 = \left| \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) \right|^2 = \cos^2 \left(\frac{\theta}{2} \right)$$

e si ha anche:

$$W_{0+}^{S_3} \left(-\frac{\hbar}{2} \right) = 1 - \cos^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) = \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right)$$

$$\langle S_3 \rangle_t = \frac{\hbar}{2} \cos^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) - \frac{\hbar}{2} \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) = \frac{\hbar}{2} \left(\cos^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) - \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right) = \frac{\hbar}{2} \cos \theta$$

2. Si ha:

$$H | + \rangle = -\omega S_3 | + \rangle = -\frac{\hbar}{2} \omega | + \rangle \quad H | - \rangle = \frac{\hbar}{2} \omega | - \rangle$$

Dunque:

$$|\varphi_0\rangle = \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) e^{-i\frac{\varphi}{2}} | + \rangle + \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) e^{i\frac{\varphi}{2}} | - \rangle \Rightarrow |\varphi_t\rangle = \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) e^{-i\frac{\varphi}{2}} e^{i\frac{\omega}{2}t} | + \rangle + \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) e^{i\frac{\varphi}{2}} e^{-i\frac{\omega}{2}t} | - \rangle$$

e ponendo $\varphi(t) = \varphi - \omega t$:

$$|\varphi_t\rangle = \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) e^{-i\frac{\varphi(t)}{2}} | + \rangle + \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) e^{i\frac{\varphi(t)}{2}} | - \rangle$$

Si tratta di un analogo della precessione di Larmor: $|\varphi_t\rangle$ è infatti l'autostato di $S_{u(t)}$ relativo all'autovalore $\hbar/2$, ove:

$$u(t) = (\sin \theta \cos \varphi(t), \sin \theta \sin \varphi(t), \cos \theta)$$

che è proprio u in rotazione attorno all'asse z .

3. Si ha (la norma di φ_t è uno):

$$\begin{aligned} \langle S_1 \rangle_t &= \langle \varphi(t) | S_1 | \varphi(t) \rangle = \begin{pmatrix} \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) e^{i\frac{\varphi(t)}{2}} & \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) e^{-i\frac{\varphi(t)}{2}} \end{pmatrix} \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) e^{-i\frac{\varphi(t)}{2}} \\ \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) e^{i\frac{\varphi(t)}{2}} \end{pmatrix} = \\ &= \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) e^{i\frac{\varphi(t)}{2}} & \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) e^{-i\frac{\varphi(t)}{2}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) e^{i\frac{\varphi(t)}{2}} \\ \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) e^{-i\frac{\varphi(t)}{2}} \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) (e^{i\varphi(t)} + e^{-i\varphi(t)}) = \\ &= \hbar \cos \left(\frac{\theta}{2} \right) \sin \left(\frac{\theta}{2} \right) \cos \varphi(t) = \frac{\hbar}{2} \sin \theta \cos \varphi(t) \Rightarrow \langle S_1 \rangle_t = \frac{\hbar}{2} \sin \theta \cos \varphi(t) \end{aligned}$$

Risulta poi (si lascia la verifica per esercizio):

$$\langle S_2 \rangle_t = \frac{\hbar}{2} \sin \theta \sin \varphi(t)$$

2.7.3 Esperimento di Stern-Gerlach

In quest'esperimento delle particelle di spin 1/2 (nell'esperimento originale erano atomi di argento) vengono immerse in un campo magnetico non uniforme. Ad esempio:

$$\vec{\mathcal{B}} = (0, 0, b_0 + b_1 x_3)$$

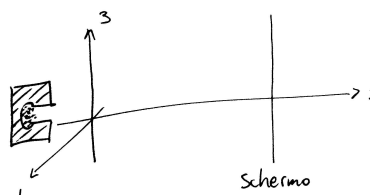


Figura 2.26: Situazione considerata

Classicamente, l'energia potenziale degli atomi è:

$$V = -\gamma S_3(b_0 + b_1 x_3)$$

e dunque sulle particelle agisce la forza:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}V \Rightarrow F_{1,2} = 0 \quad F_3 = \gamma b_1 S_3$$

Poiché in meccanica classica S_3 ha spettro continuo, ogni particella avrà un S_3 che assume valori casuali in un intervallo continuo; pertanto, le particelle vengono deflesse “uniformemente”. Ciò che si dovrebbe osservare sullo schermo, dunque, è:

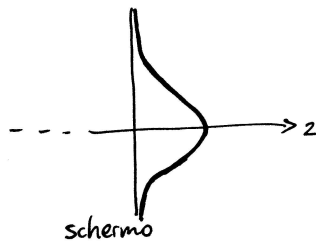


Figura 2.27: Immagine attesa

Nel caso quantistico, invece, S_3 può assumere solo i valori $\pm\hbar/2$, e pertanto sullo schermo si osserveranno due “picchi”:

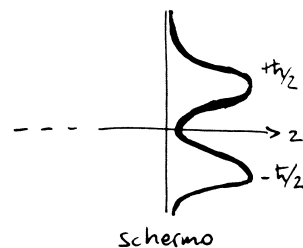


Figura 2.28: Immagine effettiva

Volendo fare una trattazione quantistica del sistema, non si può più trascurare la dipendenza dell'hamiltoniano da \vec{x} , e dobbiamo anche tener conto che il campo magnetico non è più costante:

$$H = \frac{P^2}{2m} \otimes \mathbb{1} - \gamma(b_0 + b_1 X_3) \otimes S_3$$

2.7.4 Le armoniche sferiche

Consideriamo una particella in tre dimensioni, e il suo momento angolare.

Per studiare il momento angolare orbitale della particella conviene passare da coordinate cartesiane a coordinate polari sferiche:

$$\begin{cases} x_1 = r \sin \theta \cos \phi \\ x_2 = r \sin \theta \sin \phi \\ x_3 = r \cos \theta \end{cases}$$

con $r \geq 0$, $\theta \in [0, \pi]$, $\phi \in [0, 2\pi[$.

Se dunque $\varphi(\vec{x}) \in L^2(\mathbb{R}^3)$:

$$(L_1 \varphi)(\vec{x}) = -i\hbar \left(x_2 \frac{\partial}{\partial x_3} - x_3 \frac{\partial}{\partial x_2} \right) \varphi(\vec{x})$$

e analogamente per le altre componenti.

Ci chiediamo dunque: quale sarà l'azione di questi tre operatori su φ in coordinate polari, ossia $\varphi(r, \theta, \phi)$.

Detto $y_\alpha = (r, \theta, \phi)$, si ha:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial y_\alpha} \frac{\partial y_\alpha}{\partial x_i}$$

Facendo i conti (che saltiamo in quanto lunghi e noiosi), risulta:

$$L^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

$$L_3 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \quad L_\pm = \hbar e^{\pm i\phi} \left(i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \pm \frac{\partial}{\partial \theta} \right)$$

Notiamo dunque che questi operatori non dipendono da r ¹⁸.

Le equazioni agli autovalori di questi operatori sono:

$$L^2 \varphi_{\ell m}(r, \theta, \phi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) \varphi_{\ell m}(r, \theta, \phi)$$

$$L_3 \varphi_{\ell m}(r, \theta, \phi) = \hbar m \varphi_{\ell m}(r, \theta, \phi) \quad (2.15)$$

Poiché questi operatori non dipendono da r , possiamo separare le parti radiale e angolare delle φ , ossia scrivere:

$$\varphi_{\ell m}(r, \theta, \phi) = f_{\ell m}(r) Y_\ell^m(\theta, \phi) \quad (2.16)$$

Le funzioni $Y_\ell^m(\theta, \phi)$ (che sono la parte non ovvia delle soluzioni delle (2.15)) sono dette *armoniche sferiche*. Come possiamo determinarle?

Inserendo la (2.16) nelle (2.15), e semplificando la parte radiale:

$$L^2 Y_\ell^m(\theta, \phi) = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

$$L_3 Y_\ell^m(\theta, \phi) = \hbar m Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

La seconda, esplicitando L_3 , è:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} Y_\ell^m(\theta, \phi) = \hbar m Y_\ell^m(\theta, \phi) \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \phi} Y_\ell^m(\theta, \phi) = i m Y_\ell^m(\theta, \phi) \Rightarrow Y_\ell^m(\theta, \phi) = F_\ell^m(\theta) e^{im\phi}$$

Se dunque “facciamo un giro” intorno a z , ossia se aumentiamo ϕ di 2π , poiché siamo “tornati nello stesso punto”, si dovrà avere:

$$Y_\ell^m(\theta, \phi + 2\pi) = Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

dunque:

$$e^{im(\phi+2\pi)} = e^{im\phi} \Rightarrow e^{i2\pi m} = 1 \Rightarrow m = 0, 1, 2, \dots$$

Pertanto, m dev'essere intero (sulla base delle relazioni algebriche che avevamo visto per lo spin, invece, risultava che m poteva essere intero o semi-intero).

Per il momento angolare orbitale, dunque, non sono ammessi valori di m semi-interi; dunque, se il momento angolare di una particella è semi-intero, questo sarà o lo spin o il momento angolare totale della particella (non può insomma essere il momento angolare orbitale puro).

Considerando gli altri operatori, dunque, si avrà:

$$L_+ \varphi_{\ell \ell}(r, \theta, \phi) = 0 \Rightarrow \hbar e^{i\phi} \left(i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\partial}{\partial \theta} \right) Y_\ell^\ell = 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 0 = \hbar e^{i\phi} \left(i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} + \frac{\partial}{\partial \theta} \right) F_\ell^\ell(\theta) e^{i\ell\phi} = i \cot \theta (i\ell) F_\ell^\ell(\theta) e^{i\ell\phi} + e^{i\ell\phi} \frac{\partial}{\partial \theta} F_\ell^\ell(\theta) \Rightarrow$$

¹⁸La scelta di queste coordinate è anche legata a questo fatto, poiché come avevamo visto il momento angolare quantistico è legato al gruppo delle rotazioni.

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial \theta} F_\ell^\ell(\theta) - \ell \cot \theta F_\ell^\ell(\theta) &= \frac{\partial}{\partial \theta} F_\ell^\ell(\theta) - \ell \frac{\cos \theta}{\sin \theta} F_\ell^\ell(\theta) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\cos \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} F_\ell^\ell(\theta) - \frac{\ell}{\sin \theta} F_\ell^\ell(\theta) = 0 \quad \Rightarrow \\ &\Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial \sin \theta} F_\ell^\ell(\theta) - \frac{\ell}{\sin \theta} F_\ell^\ell(\theta) = 0 \quad \Rightarrow \quad F_\ell^\ell(\theta) = c_\ell^\ell (\sin \theta)^\ell \end{aligned}$$

Dunque:

$$Y_\ell^\ell(\theta, \phi) = c_\ell^\ell (\sin \theta)^\ell e^{i\ell\phi}$$

ove c_ℓ^ℓ si fissa con la richiesta di normalizzazione.

Possiamo dunque determinare le altre armoniche sferiche facendo agire L_- su Y_ℓ^ℓ .

Si determina che:

$$Y_\ell^m(\theta, \phi) = (-1)^m \left(\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!} \right)^{1/2} P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$

ove $P_\ell^m(\cos \theta)$ sono i *polinomi associati di Legendre*:

$$P_\ell^m(\cos \theta) = \frac{|\sin \theta|^{m/2}}{2^\ell \ell!} \frac{d^{\ell+m}}{d(\cos \theta)^{\ell+m}} (\cos^2 \theta - 1)^\ell$$

Le costanti sono state fissate dalla condizione:

$$\int_0^{2\pi} \int_{-1}^1 \bar{Y}_\ell^m(\theta, \phi) Y_{\ell'}^{m'}(\theta, \phi) d\cos \theta d\phi = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$

(ove $d^3x = r^2 dr d\cos \theta d\phi$). Ecco alcuni esempi di armoniche sferiche:

$$Y_0^0 = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta \quad Y_1^{\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi}$$

Una proprietà delle armoniche sferiche, deducibile anche dalla loro espressione esplicita, è il modo in cui trasformano sotto parità:

$$\begin{aligned} \vec{x} \rightarrow -\vec{x} &\Rightarrow \begin{cases} \vec{r} \rightarrow \vec{r} \\ \theta \rightarrow \pi - \theta \\ \phi \rightarrow \phi + \pi \end{cases} \Rightarrow \\ \Rightarrow Y_\ell^m(\theta, \phi) &\rightarrow Y_\ell^m(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^\ell Y_\ell^m(\theta, \phi) \end{aligned}$$

2.8 Potenziale centrale

Prima di trattare sistemi soggetti a potenziali centrali, parliamo un attimo di rotazioni per un sistema composto da una particella priva di spin in tre dimensioni, perché quello che vedremo ci servirà per discutere il potenziale centrale.

Abbiamo già visto in 2.6.1 gli operatori di traslazione (nel caso unidimensionale):

$$T_\alpha = e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha P}$$

con $\alpha \in \mathbb{R}$ e P operatore impulso. Avevamo anche visto che $P' = T_\alpha P T_\alpha^+ = P$ e $X' = T_\alpha X T_\alpha^+ = X + \alpha$, e infine $T_\alpha \varphi(x) = \varphi(x - \alpha)$; inoltre $\{T_\alpha\}$ è un gruppo unitario a un parametro (α) con generatore P . In rappresentazione delle coordinate:

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

Sappiamo anche che in coordinate sferiche (r, θ, ϕ) , l'operatore L_3 del momento angolare lungo l'asse z è:

$$L_3 = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

È dunque un operatore analogo a P ; pertanto, sulla base di questa analogia, possiamo introdurre l'operatore:

$$R_{12\alpha} = e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha L_3}$$

che è dunque tale che:

$$R_{12\alpha}\varphi(r, \theta, \phi) = \varphi(r, \theta, \phi - \alpha)$$

Si tratta quindi di un operatore che rappresenta una rotazione di angolo α nel piano xy , e pertanto lo chiameremo *operatore rotazione*. La famiglia $\{R_{12\alpha}\}$ è dunque un gruppo unitario a un parametro con generatore L_3 . Si mostra allo stesso modo, poi, che L_1 genera un operatore di rotazione attorno all'asse x , e analogamente L_2 ne genera uno attorno all'asse y . Più in generale, se $\vec{L} = (L_1, L_2, L_3)$ e $\hat{u} = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta)$ è un versore generico (dipendente da due parametri), allora l'operatore:

$$R_{\hat{u}\alpha} = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{u}\cdot\vec{L}}$$

rappresenta una rotazione di angolo α attorno alla direzione individuata da \hat{u} .

Ci chiediamo quindi come trasformino i vari operatori sotto rotazioni.

Vediamo ad esempio come trasformano i vari L_k sotto una rotazione attorno all'asse z :

$$L'_k = R_{12\alpha}L_kR_{12\alpha}^+$$

Dunque:

$$L'_3 = e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha L_3}L_3e^{\frac{i}{\hbar}\alpha L_3} = e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha L_3}e^{\frac{i}{\hbar}\alpha L_3}L_3 = L_3$$

$$L'_1 = e^{-\frac{i}{\hbar}\alpha L_3}L_1e^{\frac{i}{\hbar}\alpha L_3} = L_1 - \frac{i}{\hbar}\alpha \underbrace{[L_3, L_1]}_{i\hbar L_2} + \frac{1}{2!} \left(-\frac{i}{\hbar}\alpha\right)^2 \underbrace{[L_3, [L_3, L_1]]}_{i\hbar L_2} + \dots = L_1 + \alpha L_2 - \frac{\alpha^2}{2!}L_1 - \frac{\alpha^3}{3!}L_2 + \dots = \cos \alpha L_1 + \sin \alpha L_2$$

Analogamente, risulta:

$$L'_2 = -\sin \alpha L_1 + \cos \alpha L_2$$

Dunque:

$$\begin{pmatrix} L'_1 \\ L'_2 \\ L'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_1 \\ L_2 \\ L_3 \end{pmatrix}$$

che è proprio una rotazione di angolo α attorno all'asse z .

Alla luce di questo, il fatto (che avevamo già visto) che $[L_i, L^2] = 0$ esprime l'invarianza sotto rotazioni dell'operatore L^2 . Come esercizio, si può verificare che anche $X^2 := X_1^2 + X_2^2 + X_3^2$ è invariante sotto rotazioni.

Se, infine, una particella possiede anche spin, i generatori delle rotazioni saranno le componenti del momento angolare totale $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

Passiamo dunque a discutere sistemi fisici soggetti a potenziali centrali; come al solito, ripassiamo le proprietà di questo sistema nel caso classico.

Il sistema è costituito da una particella in tre dimensioni, ed è caratterizzato da un'energia potenziale che, fissando opportunamente l'origine del nostro sistema di riferimento, dipende solo dalla distanza r dall'origine, ossia $V = V(r)$. Pertanto, $\vec{F} = \vec{\nabla}V(r) = -\frac{d}{dr}V(r)\hat{r}$, ove \hat{r} è il versore che indica la posizione del punto (ossia $\hat{r} = \vec{r}/r$). La forza si esercita dunque fra il centro di forza del potenziale e la particella. Il sistema ha inoltre simmetria sferica, e come conseguenza di questa simmetria, il momento della forza \vec{F} è nullo, e dunque $0 = \vec{M} = d\vec{\ell}/dt$, con $\vec{\ell}$ momento angolare della particella. Pertanto, $\vec{\ell}$ è costante e quindi il moto si svolge su un piano, sul quale possiamo introdurre delle coordinate polari (r, θ) , e la velocità areolare è costante ($|\vec{\ell}| = mr^2\omega$, e $\frac{1}{2}r^2\omega$ è la velocità areolare); infine, la dinamica radiale è separabile da quella angolare. L'energia della particella è:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + V(r) = \frac{1}{2}m(v_r^2 + v_\perp^2) + V(r)$$

ove $v_r = dr/dt$ è la componente della velocità diretta lungo il raggio e $v_\perp = r\omega$ quella ad essa perpendicolare. L'energia cinetica della particella è dunque, definendo $p_r = mv_r$ l'impulso radiale:

$$E_{\text{cin}} = \frac{1}{2}mv_r^2 + \frac{1}{2}mr^2\omega^2 = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{1}{2}m\frac{\ell^2}{m^2r^2} = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\ell^2}{2mr^2}$$

Dunque:

$$E = \frac{p_r^2}{2m} + \frac{\ell^2}{2mr^2} + V(r)$$

La dipendenza dell'energia dalla coordinata angolare è dunque “sparita”; è come se la particella fosse soggetta al potenziale efficace $V_{\text{eff}}(r, \ell) = \frac{\ell^2}{2mr^2} + V(r)$, detto *potenziale centrifugo*. L'equazione di Hamilton-Jacobi per p_r ; dunque, è:

$$\frac{dp_r}{dt} = \dot{p}_r = -\frac{\partial E}{\partial t} = -\frac{dV}{dr} + \frac{\ell^2}{mr^3} = -\frac{dV}{dr} + m\omega^2 r$$

Passiamo ora all'analisi del sistema quantistico. Vogliamo, in sostanza, risolvere l'equazione agli autovalori dell'hamiltoniana:

$$H = \frac{\vec{P}^2}{2m} + V(R) \quad R^2 = X_1^2 + X_2^2 + X_3^2$$

In rappresentazione delle coordinate:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \quad r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$$

Poiché V dipende da r , le coordinate più “natural” con le quali descrivere il sistema sono quelle sferiche. In questo modo si ha:

$$\nabla^2 = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} \rightsquigarrow \nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right)$$

ma il termine fra parentesi è proporzionale a L^2 :

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{1}{r^2} \frac{L^2}{\hbar^2}$$

Allora, l'equazione agli autovalori per H diventa:

$$\begin{aligned} H\varphi(r, \theta, \phi) &= E\varphi(r, \theta, \phi) \Rightarrow \\ \Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{L^2}{\hbar^2} + V(r) \right] \varphi(r, \theta, \phi) &= E\varphi(r, \theta, \phi) \end{aligned}$$

Teniamo a mente, però, che il cambiamento di coordinate da cartesiane a sferiche è singolare nell'origine, pertanto può accadere che ritornando in coordinate cartesiane ciò che abbiamo trovato non sia più soluzione dell'equazione agli autovalori di H .

Ora, si ha che H commuta con L_i e L^2 : infatti, in coordinate polari L_i dipende solo dagli angoli e quindi commuta con tutte le parti radiali di H , e come già sappiamo commuta anche con L^2 . Pertanto, H commuta con tutti gli L_i , e dunque anche con L^2 . Ciò esprime l'invarianza dell'hamiltoniana rispetto alle rotazioni, per quanto detto inizialmente. Infatti, se ad esempio effettuiamo una rotazione attorno all'asse 3:

$$\begin{aligned} H' &= e^{-\frac{i}{\hbar} \alpha L_3} H e^{\frac{i}{\hbar} \alpha L_3} = H - \frac{i}{\hbar} \alpha \underbrace{[L_3, H]}_{=0} + \frac{1}{2!} \left(-\frac{i}{\hbar} \alpha \right)^2 \underbrace{[L_3, \underbrace{[L_3, H]}_{=0}]}_{=0} + \dots \\ &\Rightarrow H' = H \end{aligned}$$

Analogamente anche per rotazioni attorno agli altri due assi; pertanto, H è invariante per rotazioni arbitrarie. Dunque, H , L^2 e L_3 è una terna di grandezze che commutano fra di loro, e dunque sono compatibili (si può mostrare che in realtà formano un insieme completo di osservabili compatibili), e pertanto ammettono un sistema completo di autostati comuni. Possiamo dunque scrivere un'equazione simultanea agli autovalori per queste grandezze:

$$H\varphi = E\varphi \quad L^2\varphi = \hbar^2 \ell(\ell+1)\varphi \quad L_3\varphi = \hbar m\varphi$$

Sappiamo già, però, che la soluzione delle ultime due equazioni è:

$$\varphi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

Inseriamola dunque nell'equazione agli autovalori di H :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) \right] R(r)Y_\ell^m(\theta, \phi) = ER(r)Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

Sfruttando l'equazione per L^2 :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r) \right] R(r)Y_\ell^m(\theta, \phi) = ER(r)Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

e possiamo semplificare le armoniche sferiche (la dipendenza dagli angoli sparisce):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) \right] R(r) = ER(r)$$

Ponendo ora $R(r) = u(r)/r$, si ottiene:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) \right] u(r) = Eu(r)$$

questa è detta *equazione radiale*. Abbiamo ricondotto dunque il problema tridimensionale ad uno unidimensionale: è come se una particella unidimensionale fosse soggetta al potenziale efficace:

$$V_{\text{eff}}^\ell(r) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} + V(r)$$

In realtà questa è una famiglia di operatori efficaci, dipendente dal parametro ℓ . Anche u allora dipenderà da ℓ , e poiché in generale può esserci degenerazione, teniamone conto un indice aggiuntivo k . L'equazione radiale diventa dunque:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{L^2}{2mr^2} + V(r) \right] u_{k\ell}(r) = Eu_{k\ell}(r)$$

Per come sono definite le coordinate sferiche sappiamo che $r \geq 0$. Possiamo dunque studiare il comportamento asintotico della soluzione per $r \approx 0$; supponiamo dunque che per $r \rightarrow 0$, $V(r) \sim \text{cost.}$ o $V(r) \sim 1/r$. In questo limite, l'equazione radiale diventa:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{L^2}{2mr^2} \right] u_{k\ell}(r) = 0$$

ove abbiamo trascurato $V(r)$ e $Eu_{k\ell}(r)$ perché divergono più lentamente degli altri termini. Dunque:

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] u_{k\ell}(r) = 0$$

Possiamo dunque cercare una soluzione del tipo $u_{k\ell}(r) = r^t$; in questo modo:

$$-t(t-1)r^{t-2} + \ell(\ell+1)r^{t-2} = 0 \quad \Rightarrow \quad t = \begin{cases} \ell+1 \\ -\ell \end{cases}$$

Pertanto, per $r \approx 0$ ci sono due possibili andamenti per $u_{k\ell}$:

$$u_{k\ell}(r) = \begin{cases} r^{\ell+1} \\ \frac{1}{r^\ell} \end{cases}$$

La seconda soluzione, però, non risolve l'equazione agli autovalori di partenza (come avevamo detto, cose del genere possono accadere), e pertanto la scartiamo. Possiamo dunque dire che la soluzione dell'equazione agli autovalori di H è:

$$\phi_{k,\ell,m}(r, \theta, \phi) = \frac{u_{k\ell}(r)}{r} Y_\ell^m(\theta, \phi)$$

I tre numeri k, ℓ, m vengono detti “numeri quantici”, rispettivamente radiale (k), azimutale (ℓ) e magnetico (m). Si ha poi:

$$\|\phi_{k,\ell,m}\|^2 = \int_0^{+\infty} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r^2 \sin \theta \frac{|u_{k\ell}(r)|^2}{r^2} |Y_\ell^m(\theta, \phi)|^2 d\phi d\theta dr = \int_0^{+\infty} |u_{k\ell}(r)|^2 dr$$

ove l'ultimo passaggio è dovuto al fatto che le armoniche sferiche sono già normalizzate, e dunque l'integrale nelle variabili angolari fa 1.

Pertanto, se quest'integrale converge la soluzione è normalizzabile, altrimenti significa che $u_{k\ell}$ è un autofunzionale, e si è nella parte continua dello spettro di H .

Questo è tutto quello che possiamo dire senza specificare la forma di $V(r)$.

2.9 Composizione dei momenti angolari

Parlando di momento angolare di una particella, abbiamo considerato sempre separati \vec{L} e \vec{S} , e in realtà non abbiamo neanche verificato che la somma di due momenti angolari è ancora un momento angolare. Discutiamo la questione con un esempio semplice.

Consideriamo due particelle distinte di spin $1/2$, trascurando completamente la dipendenza dalle coordinate. Sappiamo che per una particella singola di spin $1/2$, il relativo spazio hilbertiano è \mathbb{C}^2 ; pertanto, lo spazio hilbertiano del sistema completo in esame è $\mathcal{H} = \mathbb{C}^2 \otimes \mathbb{C}^2$. Chiamiamo $\vec{S}_k^{(1)}$ gli operatori di spin della particella 1 e $\vec{S}_k^{(2)}$ quelli della particella 2. Pertanto, detti $|m_1\rangle$ e $|m_2\rangle$ i relativi autostati:

$$\begin{aligned} S_3^{(1)} |m_1\rangle &= \hbar m_1 |m_1\rangle & m_1 &= \pm \frac{1}{2} \\ S_3^{(2)} |m_2\rangle &= \hbar m_2 |m_2\rangle & m_2 &= \pm \frac{1}{2} \end{aligned}$$

Pertanto, poiché $\{|m_1\rangle\}$ e $\{|m_2\rangle\}$ sono basi per le due copie di \mathbb{C}^2 , la base di \mathcal{H} sarà $\{|m_1 m_2\rangle\}$, con $|m_1 m_2\rangle = |m_1\rangle \otimes |m_2\rangle$. Sappiamo poi che, in realtà, l'operatore relativo alla componente dello spin lungo z della particella 1 dovrebbe essere $S_3^{(1)} \otimes \mathbb{1}$, ma non scriviamo sempre tutto per esteso per non appesantire la notazione. Dunque:

$$S_3^{(1)} |m_1 m_2\rangle = \hbar m_1 |m_1 m_2\rangle \quad S_3^{(2)} |m_1 m_2\rangle = \hbar m_2 |m_1 m_2\rangle$$

Pertanto, $S_3^{(1)}$ e $S_3^{(2)}$ ammettono un sistema completo di autostati comuni, ossia sono compatibili e quindi $[S_3^{(1)}, S_3^{(2)}] = 0$; in realtà costituiscono un insieme di osservabili compatibili.

Generalizzando la regola di commutazione degli $S_i^{(\alpha)}, S_j^{(\beta)}$:

$$[S_i^{(\alpha)}, S_j^{(\beta)}] = \delta^{\alpha\beta} i\hbar \epsilon_{ijk} S_k^{(\alpha)}$$

Introduciamo ora l'operatore:

$$J_k = S_k^{(1)} + S_k^{(2)}$$

Vogliamo mostrare che J_k è ancora un momento angolare, che chiameremo *momento angolare totale* del sistema (trascurando le coordinate spaziali non c'è momento angolare orbitale), e lo facciamo valutando $[J_i, J_j]$:

$$[J_i, J_j] = [S_i^{(1)} + S_i^{(2)}, S_j^{(1)} + S_j^{(2)}] = [S_i^{(1)}, S_j^{(1)}] + [S_i^{(2)}, S_j^{(2)}] = i\hbar \epsilon_{ijk} S_k^{(1)} + i\hbar \epsilon_{ijk} S_k^{(2)} = i\hbar \epsilon_{ijk} (S_k^{(1)} + S_k^{(2)}) = i\hbar \epsilon_{ijk} J_k$$

Pertanto, J_k è effettivamente un momento angolare.

Vogliamo dunque capire quali sono gli autovalori e autovettori di J_k , e come si costruiscono a partire da quelli iniziali delle due particelle.

Definendo dunque $J^2 = J_1^2 + J_2^2 + J_3^2$, vogliamo risolvere le equazioni agli autovalori per J^2 e J_3 :

$$J^2 |jm\rangle = \hbar^2 j(j+1) |jm\rangle \quad J_3 |jm\rangle = \hbar m |jm\rangle$$

Si ha:

$$J^2 = (\vec{S}^{(1)} + \vec{S}^{(2)})(\vec{S}^{(1)} + \vec{S}^{(2)}) = (S^{(1)})^2 + (S^{(2)})^2 + 2\vec{S}^{(1)} \cdot \vec{S}^{(2)}$$

(l'ordine in questo caso non è rilevante perché tutti gli operatori della particella 1 commutano con tutti quelli della particella 2 e viceversa, come sappiamo).

Vediamo dunque come agisce $\vec{S}^{(1)} \cdot \vec{S}^{(2)}$ sugli autostati $|jm\rangle$:

$$\vec{S}^{(1)} \cdot \vec{S}^{(2)} = S_1^{(1)} S_1^{(2)} + S_2^{(1)} S_2^{(2)} + S_3^{(1)} S_3^{(2)}$$

Introducendo gli operatori di abbassamento e innalzamento:

$$S_{\pm}^{(\alpha)} = S_1^{(\alpha)} \pm iS_2^{(\alpha)}$$

si ha:

$$\vec{S}^{(1)} \cdot \vec{S}^{(2)} = \frac{1}{2} \left(S_+^{(1)} S_-^{(2)} + S_-^{(1)} S_+^{(2)} \right) + S_3^{(1)} S_3^{(2)}$$

Quindi:

$$J^2 = (S^{(1)})^2 + (S^{(2)})^2 + S_+^{(1)} S_-^{(2)} + S_-^{(1)} S_+^{(2)} + 2S_3^{(1)} S_3^{(2)}$$

Consideriamo dunque lo stato $|1/2, 1/2\rangle$. È autostato di J_3 :

$$J_3 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = (S_3^{(1)} + S_3^{(2)}) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \hbar \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

Vediamo se è anche autostato di J^2 :

$$J^2 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \left((S^{(1)})^2 + (S^{(2)})^2 + S_+^{(1)} S_-^{(2)} + S_-^{(1)} S_+^{(2)} + 2S_3^{(1)} S_3^{(2)} \right) \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \Rightarrow J^2 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = 2\hbar^2 \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle$$

Poiché però $J^2 |1/2, 1/2\rangle = j(j+1) |1/2, 1/2\rangle$, allora $j = 1$ e $m = 1$; pertanto nella notazione $|jm\rangle$, lo stato $|1/2, 1/2\rangle$ corrisponde all'autostato $|11\rangle$.

Analogamente risulta:

$$J_3 \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = -\hbar \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \quad J^2 \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = 2\hbar^2 \left| -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle$$

Dunque, $|-1/2, -1/2\rangle$ corrisponde a $|1, -1\rangle$.

Dobbiamo ancora determinare gli stati $|1, 0\rangle$ e $|0, 0\rangle$. Per trovarli procediamo per tentativi; vediamo come agiscono J^2 e J_3 su $(1/\sqrt{2})(|1/2, -1/2\rangle + |-1/2, 1/2\rangle)$:

$$J_3 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = (S_3^{(1)} + S_3^{(2)}) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{\hbar}{2} - \frac{\hbar}{2} = 0$$

$$J_3 \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{\hbar}{2} + \frac{\hbar}{2} = 0$$

Dunque:

$$J_3 \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right) = 0$$

Poi:

$$J^2 \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle = \left((S^{(1)})^2 + (S^{(2)})^2 + 2S_3^{(1)} S_3^{(2)} \right) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left(S_+^{(1)} S_-^{(2)} + S_-^{(1)} S_+^{(2)} \right) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle =$$

$$= \left(\frac{3}{4}\hbar^2 + \frac{3}{4}\hbar^2 - 2\frac{\hbar^2}{4} \right) \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \hbar^2 \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \hbar^2 \left(\left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

e analogamente:

$$J^2 \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \hbar^2 \left(\left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

Dunque:

$$J^2 \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right) = 2\hbar^2 \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\left| \frac{1}{2}, -\frac{1}{2} \right\rangle + \left| -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \right)$$

E analoghe relazioni valgono per lo stato $(1/\sqrt{2})(|1/2, -1/2\rangle - |-1/2, 1/2\rangle)$. Riassumendo, risulta:

	J^2	J_3	$ jm\rangle$
$ 1/2, 1/2\rangle$	$2\hbar^2$	\hbar	$ 1, 1\rangle$
$ -1/2, -1/2\rangle$	$2\hbar^2$	$-\hbar$	$ 1, -1\rangle$
$(1/\sqrt{2})(1/2, -1/2\rangle + -1/2, 1/2\rangle)$	$2\hbar^2$	0	$ 10\rangle$
$(1/\sqrt{2})(1/2, -1/2\rangle - -1/2, 1/2\rangle)$	0	0	$ 00\rangle$

Dunque, la somma dei due momenti angolari $1/2$ restituisce un momento angolare totale pari a 1 o 0.

Notiamo che esistono stati del sistema (gli ultimi due, ossia le due combinazioni simmetrica e antisimmetrica) che non sono esprimibili come prodotto tensore degli elementi di base degli spazi hilbertiani delle due singole particelle; questi tipi di stati sono detti *entangled*, e danno origine al fenomeno dell'*entanglement*.

Supponiamo che una particella di spin 0 all'istante $t = 0$ decada in due particelle di spin $1/2$; queste allora si dovranno trovare, per la conservazione del momento angolare, nello stato $|00\rangle$ (ossia nella combinazione antisimmetrica). Se la massa della particella decaduta è maggiore della somma delle masse dei prodotti di reazione, le due particelle avranno energia cinetica non nulla, e quindi dopo un po' di tempo saranno spazialmente separate. Supponiamo allora di misurare la componente lungo z dello spin della particella 1, e che il risultato sia $\hbar/2$; allora lo stato del sistema sarà proiettato su $|1/2, -1/2\rangle$: abbiamo quindi la *certezza* che la particella 2 ha spin $-\hbar/2$. Questo è il famoso fenomeno dell'*entanglement*.

2.10 Esercizi vari

2.10.1 Buca infinita di potenziale non simmetrica

Si consideri una particella unidimensionale in una buca infinita di potenziale di estremi 0 e L .

1. Determinare autovalori e autofunzioni di H
2. A $t = 0$ il sistema è descritto da:

$$\varphi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \left[\cos \alpha \sin \left(\frac{\pi}{L} x \right) + \frac{\sin \alpha}{\sqrt{2}} \left(\sin \left(2\frac{\pi}{L} x \right) + i \sin \left(3\frac{\pi}{L} x \right) \right) \right]$$

con $\alpha \in [0, \pi]$. Determinare i possibili risultati di una misura di energia e le loro probabilità per $t > 0$

3. Determinare $\langle H \rangle_t$ e i valori di α affinché $\langle H \rangle_t$ sia massimo
4. Si calcolino $\langle X \rangle_t$ e $\langle P \rangle_t$ per $\alpha = \pi/2$, verificando che vale l'equazione del moto "classica":

$$m \frac{d\langle X \rangle_t}{dt} = \langle P \rangle_t$$

Soluzione:

1. Si ha:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi_E(x) = E \varphi_E(x) \quad \varphi_E(0) = \varphi_E(L) = 0$$

Risulta che gli autovalori sono gli stessi della buca simmetrica:

$$E_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$$

Le autofunzioni, invece, sono:

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(n \frac{\pi}{L} x\right)$$

2. L'energia è una costante del moto, dunque le probabilità sono le stesse a quelle per $t = 0$. Si ha:

$$W_{t=0}^H(E_n) = \frac{|\langle \varphi_n | \varphi \rangle|^2}{\|\varphi\|^2}$$

Ma $\varphi(x)$ è combinazione lineare di $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$:

$$|\varphi\rangle = \cos \alpha |\varphi_1\rangle + \frac{\sin \alpha}{\sqrt{2}} (|\varphi_2\rangle + i |\varphi_3\rangle)$$

$$\text{e } \|\varphi\|^2 = \cos^2 \alpha + \frac{\sin^2 \alpha}{2} + \frac{\sin^2 \alpha}{2} = 1.$$

Pertanto, le uniche $W^H(E_n)$ non nulle sono quelle relative a $n = 1, 2, 3$. In particolare, risulta:

$$W_{t=0}^H(E_1) = \cos^2 \alpha \quad W_{t=0}^H(E_2) = W_{t=0}^H(E_3) = \frac{\sin^2 \alpha}{2}$$

3. Si ha:

$$\begin{aligned} \langle H \rangle_t &= \sum_{n=1}^{\infty} E_n W_{t=0}^H(E_n) = E_1 \cos^2 \alpha + (E_2 + E_3) \frac{\sin^2 \alpha}{2} \Rightarrow \langle H \rangle_t = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \left(\cos^2 \alpha + \frac{13}{2} \sin^2 \alpha \right) = \\ &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \left(1 - \sin^2 \alpha + \frac{13}{2} \sin^2 \alpha \right) \Rightarrow \langle H \rangle_t = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \left(1 + \frac{11}{2} \sin^2 \alpha \right) \end{aligned}$$

Il massimo di $\langle H \rangle$ si ha quando $\sin^2 \alpha = 1$, ossia $\alpha = \pi/2$. In questo caso:

$$|\varphi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_2\rangle + i |\varphi_3\rangle)$$

4. Si ha:

$$|\varphi_t\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(|\varphi_2\rangle + e^{-\frac{i}{\hbar}(E_3-E_2)t} |\varphi_3\rangle \right)$$

Dunque $(\|\varphi_t\|^2)$:

$$\begin{aligned} \langle X \rangle_t &= \frac{1}{2} \left(\langle \varphi_2 | -ie^{\frac{i}{\hbar}(E_3-E_2)t} \langle \varphi_3 | \right) X \left(|\varphi_2\rangle + ie^{-\frac{i}{\hbar}(E_3-E_2)t} |\varphi_3\rangle \right) = \\ &= \frac{1}{2} \left[\langle \varphi_2 | X | \varphi_2 \rangle + \langle \varphi_3 | X | \varphi_3 \rangle + ie^{-\frac{i}{\hbar}(E_3-E_2)t} \langle \varphi_2 | X | \varphi_3 \rangle - ie^{\frac{i}{\hbar}(E_3-E_2)t} \langle \varphi_3 | X | \varphi_2 \rangle \right] \end{aligned}$$

Poiché:

$$\langle \varphi_2 | X | \varphi_2 \rangle = \langle \varphi_3 | X | \varphi_3 \rangle = \frac{L}{2}$$

$$\langle \varphi_2 | X | \varphi_3 \rangle = \frac{2}{L} \int_0^L x \sin\left(2 \frac{\pi}{L} x\right) \sin\left(3 \frac{\pi}{L} x\right) dx = \frac{2}{L} \frac{L^2}{\pi^2} \underbrace{\int_0^\pi u \sin(2u) \sin(3u) du}_{-48/25} = -\frac{48}{25} \frac{L}{\pi^2}$$

ove fra la seconda e la terza riga abbiamo effettuato la sostituzione $u = \frac{\pi}{L}x$. Dunque:

$$\begin{aligned}\langle X \rangle_t &= \frac{1}{2} \left(L + \frac{48}{25} \frac{L}{\pi^2} i e^{\frac{i}{\hbar}(E_3-E_2)t} - i \frac{48}{25} \frac{L}{\pi^2} i e^{-\frac{i}{\hbar}(E_3-E_2)t} \right) = L \left[\frac{1}{2} + \frac{48}{25} \frac{1}{\pi^2} \frac{1}{2} \left(i e^{\frac{i}{\hbar}(E_3-E_2)t} - i e^{-\frac{i}{\hbar}(E_3-E_2)t} \right) \right] \Rightarrow \\ &\Rightarrow \langle X \rangle_t = L \left(\frac{1}{2} - \frac{48}{25\pi^2} \sin \left(\frac{E_3-E_2}{\hbar} t \right) \right)\end{aligned}$$

Risulta poi:

$$\langle P \rangle_t = -\frac{24}{5} \frac{\hbar}{L} \cos \left(\frac{E_3-E_2}{\hbar} t \right)$$

e si ha proprio che $m \frac{d}{dt} \langle X \rangle_t = \langle P \rangle_t$

5. All'istante $\bar{t} > 0$ viene effettuata una misura di energia, trovando E_2 come risultato. Determinare la probabilità che una misura di posizione fatta a $t > \bar{t}$ dia un risultato compreso in $[0, L/2]$

Notiamo una cosa: P dipende dal tempo, e dunque non è una costante del moto. Questo è uno di quei casi (l'unico che incontreremo in questo corso) che abbiamo nominato tempo fa relativamente ai domini degli operatori: sappiamo che formalmente $[P, H] = 0$, ma nel caso della buca di potenziale infinita ciò non accade perché il dominio di P non coincide con quello di H .

Ricordiamoci anche che P e H commutano se e solo se ammettono un sistema completo di autostati comuni. In questo caso, però, gli autostati di H non sono autostati di P . Infatti:

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \left(n \frac{\pi}{L} x \right) \Rightarrow P \varphi_n(x) = -i\hbar \frac{d}{dx} \varphi_n(x) \Rightarrow P \varphi_n(x) = -i\hbar \sqrt{\frac{2}{L}} n \frac{\pi}{L} \cos \left(n \frac{\pi}{L} x \right) \neq p_n \varphi_n(x)$$

(con $p_n \in \mathbb{R}$). Pertanto, P e H non sono un insieme di osservabili compatibili.

Vediamo quali sono i domini nei quali H e P sono autoaggiunti:

$$H \longrightarrow \varphi(0) = \varphi(L) = 0 \quad P \longrightarrow \varphi(0) = \varphi(L)$$

Come esercizio, si possono ricavare le autofunzioni di P , ossia risolvere l'equazione $-i\hbar \frac{d}{dx} \varphi_n(x) = p \varphi(x)$ con $\varphi(0) = \varphi(L)$. Risulta:

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i2m \frac{\pi}{L} x} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

L'ultimo punto lo lasciamo come esercizio; risulta che la probabilità è $1/2$.

Parte II

Meccanica statistica

Informazioni sul corso

DOCENTE: ATTILIO STELLA

Materiale

Il corso segue da vicino, ma non pedissequamente, il testo “Meccanica statistica” di Kerson Huang, della Zanichelli.

Esame

Gli appelli (non ci sono esoneri) sono solo scritti (composti da esercizi e quesiti), e valgono ad libitum.

Capitolo 3

Introduzione

3.1 Presentazione iniziale

La meccanica statistica è una branca della fisica teorica che ha come scopo la descrizione di sistemi macroscopici (ad esempio sistemi termodinamici) partendo da un modello microscopico (la termodinamica classica d'equilibrio, invece, è una teoria puramente macroscopica). Si tratta di una disciplina molto efficace, che sta avendo moltissimi sviluppi nello studio di sistemi di non equilibrio. Noi, tuttavia, useremo la meccanica statistica come strumento per lo studio della termodinamica d'equilibrio; in altre parole, cercheremo di descrivere sistemi termodinamici all'equilibrio a partire da informazioni sulle caratteristiche microscopiche del nostro sistema.

Possiamo pensare a un gas come a un insieme di N particelle tutte uguali di massa m ; supponendo che il gas sia contenuto in una “scatola” cubica di lato L , chiamiamo $(q, p) = (\vec{q}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_N)$ il *punto rappresentativo* del sistema. Si tratta di un punto in uno spazio a $6N$ dimensioni, detto *spazio* Γ (e in un sistema macroscopico generalmente N è dell'ordine del numero di Avogadro, cioè $N \sim 10^{23}$); in questo modo l'hamiltoniana del sistema sarà del tipo:

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^N U(\vec{q}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N V(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)$$

ove:

1.

$$U(\vec{q}) = \begin{cases} +\infty & \text{se } \vec{q} \notin \text{scatola} \\ 0 & \text{se } \vec{q} \in \text{scatola} \end{cases}$$

è il “potenziale” al quale il gas dev'essere soggetto per rimanere confinato nella scatola

2. V è un generico potenziale d'interazione fra le particelle: queste infatti in generale potranno interagire fra loro (ad esempio attraverso forze di natura elettrostatica, ma non solo). Un esempio di possibile potenziale d'interazione fra la particella i -esima e quella j -esima può essere il seguente:

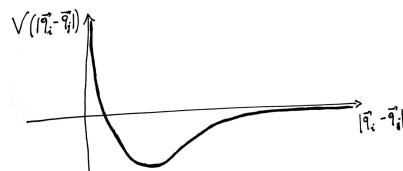


Figura 3.1: Esempio di potenziale d'interazione molecolare

Ognuna delle particella dovrà dunque soddisfare le equazioni di Hamilton:

$$\dot{\vec{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \vec{q}_i} \qquad \dot{\vec{q}}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i}$$

Perciò lo stato microscopico del sistema, ossia il punto rappresentativo (p, q) , evolverà da quello iniziale al passare del tempo; in altre parole, il punto (q, p) si muoverà nello spazio Γ descrivendo una curva del tipo (q_t, p_t) .

A questo punto vorremmo poter ricavare informazioni relative a questo sistema. La questione è che impostando il problema da un punto di vista puramente meccanico, come abbiamo appena fatto, non è risolvibile perché ci sono troppi gradi di libertà (dovremmo risolvere un sistema di circa $\sim 10^{23}$ equazioni differenziali!!!). Vogliamo dunque capire come lo stato microscopico possa permetterci di dedurre proprietà macroscopiche del sistema, senza passare dalla soluzione esplicita delle equazioni di Hamilton delle particelle.

Ci prefiggiamo quindi di “ricostruire” la termodinamica a partire da un modello microscopico del sistema, ed è proprio ciò che faremo nella prima parte del corso. Nella seconda, invece, passeremo a trattare la meccanica statistica quantistica. In ogni caso, ci limiteremo comunque a studiare sistemi “ideali”, cioè tali che il termine d’interazione fra le particelle V nell’hamiltoniana sia trascurabile (ma *non* inesistente!) rispetto agli altri contributi.

3.2 Piccolissimo excursus storico

La meccanica statistica nasce a metà dell’Ottocento, non molto tempo dopo la comparsa della termodinamica classica (quella puramente macroscopica). Tappe importanti nel suo sviluppo furono, ad esempio, la determinazione della distribuzione delle velocità delle molecole di un gas da parte di Maxwell o la determinazione da parte di van der Waals dell’equazione di stato dei gas reali.

Fino agli inizi del Novecento ci fu poi una “sistematizzazione” della meccanica statistica, che ha portato fondamentalmente alla formulazione degli “insiemi statistici” (vedremo poi di cosa si tratta). In questo periodo poi si sviluppò anche la meccanica quantistica, e intorno agli anni ’20 venne elaborata la teoria statistica di Bose-Einstein, dando vita alla meccanica statistica quantistica. Noi seguiremo lo sviluppo della meccanica statistica fino a quest’ultima teoria, e in questo ambito ci limiteremo a trattare solo la condensazione di Bose-Einstein, perché andando oltre non si può più trascurare il termine d’interazione fra le particelle V , e dunque occorre trattare la meccanica statistica quantistica di sistemi fortemente correlati (che verrà svolta alla magistrale).

3.2.1 La legge di Boyle secondo Bernoulli

Una sorta di “antesignano” della meccanica statistica fu Bernoulli, che cercò proprio di spiegare con un modello microscopico la legge di Boyle; seguiamo ora il suo ragionamento.

Supponiamo di avere sempre del gas in equilibrio composto da N molecole contenuto in una “scatola” cubica di lato L , e che le molecole di questo gas urtino elasticamente con le pareti del contenitore; chiamiamo \hat{x} la direzione ortogonale alla parete, come in figura, \vec{p} l’impulso di una particella e p_x la sua componente lungo \hat{x} .



Figura 3.2: Urto elastico della particella contro la parete

Poiché l'urto fra particella e parete è elastico, dopo di esso p_x avrà cambiato di segno (mentre la componente di \vec{p} parallela alla parete resterà inalterata): dunque, l'impulso trasferito alla parete dall' i -esima particella sarà $2p_{ix} = 2mv_{ix}$.

La pressione esercitata dal gas sulle pareti del contenitore, a rigor di logica, sarà il risultato macroscopico della miriade di questi urti. Vogliamo dunque capire come determinare la forza esercitata sulla parete da questi.

Consideriamo la particella i -esima del gas, che si muove con velocità v_{ix} lungo \hat{x} : il tempo che intercorre fra un urto sulla parete e il successivo (sempre sulla stessa parete, ovviamente) è¹ $2L/v_{ix}$; l'impulso trasferito alla parete dalla particella i -esima per unità di tempo (ossia la forza esercitata da essa) sarà dunque $2mv_{ix}/(2L/v_{ix}) = 2mv_{ix}^2/2L = mv_{ix}^2/L$. Definiamo ora la velocità quadratica media lungo \hat{x} :

$$\bar{v}_x^2 := \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2$$

In questo modo, la forza totale esercitata dalle particelle sulla parete è:

$$F = \sum_{i=1}^N \frac{mv_{ix}^2}{L} = \frac{m}{L} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 = \frac{mN}{L} \bar{v}_x^2$$

e quindi la pressione esercitata dal gas sulla parete è:

$$P = \frac{mN}{L^3} \bar{v}_x^2 = \frac{mN}{V} \bar{v}_x^2$$

ove V è il volume del contenitore. Dunque:

$$PV = Nm\bar{v}_x^2 = N \cdot \text{cost.}$$

Per Bernoulli era ragionevole supporre che la costante dipendesse solo dalla temperatura.

In questo modo, Bernoulli riuscì a spiegare l'origine “meccanica” della legge di Boyle.

Questo ragionamento, tuttavia, non tiene conto del fatto che in realtà le particelle urtano fra loro e interagiscono; resta comunque vero che la velocità quadratica media delle particelle non varia: in un urto, infatti, una particella “trasferisce” parte del proprio impulso ad un'altra, e dunque anche se gli impulsi delle due particelle sono variati singolarmente, l'“impulso medio complessivo” (o equivalentemente la velocità, dato che le particelle hanno tutte massa uguale) non varia.

3.2.2 La distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann

La deduzione di Maxwell

Consideriamo il cosiddetto *spazio μ* del sistema, ossia quello spazio a 6 dimensioni i cui due “assi” sono la posizione e l'impulso di una singola particella. Maxwell capì che per comprendere lo stato macroscopico di un sistema si può sfruttare una funzione $f(\vec{q}, \vec{p})$ (definita quindi sullo spazio μ) tale che $f(\vec{q}, \vec{p})d^3q d^3p = dN$, ove dN è il numero di particelle presente nel “cubetto infinitesimo” (ove “infinitesimo” è riferito alla scala macroscopica) che “circonda” la particella nel punto (\vec{q}, \vec{p}) dello spazio μ . In altre parole, $f(\vec{q}, \vec{p})$ è la “densità” di particelle nello spazio μ , e data una particella di posizione \vec{q} e impulso \vec{p} si ha che dN è il numero di tutte le particelle che si trovano “vicine” alla particella data \underline{e} hanno un impulso “simile” ad essa.

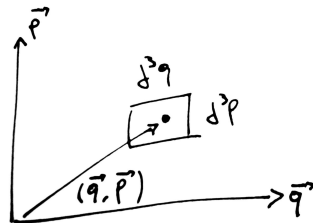


Figura 3.3: “Cubetto infinitesimo” nello spazio μ

¹Non considerando la componente della velocità ortogonale a v_{ix} , infatti, è come se la particella “rimbalzasse” continuamente fra una parete e quella che le sta di fronte.

Mawell derivò la forma di f sulla base di principi statistici, come vediamo adesso. Ovviamente, per “definizione” della f si avrà che:

$$\int f(\vec{q}, \vec{p}) d^3 q d^3 p = N$$

Ora, che proprietà deve avere f ?

Possiamo supporre che la dipendenza di f da \vec{q} e \vec{p} sia fattorizzata, ossia che la f sia del tipo

$$f(\vec{q}, \vec{p}) = f_q(\vec{q}) f_p(\vec{p})$$

In altre parole, stiamo supponendo (ed è più che ragionevole) che posizione e impulso di una particella siano indipendenti: in ogni punto del contenitore le particelle possono assumere qualunque impulso, e viceversa un dato impulso può essere assunto da una particella in qualunque posizione.

Inoltre, all’equilibrio la densità di particelle di gas nel contenitore è uniforme (altrimenti non ci potrebbe essere equilibrio); pertanto f_q , ossia la “densità posizionale” delle particelle, dev’essere costante, e in particolare:

$$f_q(\vec{q}) = \text{cost.} = \begin{cases} \frac{N}{V} & \text{se } q \in \text{scatola} \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

In questo modo:

$$N = \int f_q(\vec{q}) f_p(\vec{p}) d^3 q d^3 p = \frac{N}{V} V \int f_p(\vec{p}) d^3 p \Rightarrow \int f_p(\vec{p}) d^3 p = 1$$

e quindi la f_p è una densità di probabilità.

Ora, per isotropia del gas all’equilibrio, $f_p(\vec{p})$ dev’essere di fatto funzione del solo modulo di \vec{p} . Inoltre, per un ragionamento analogo a quello visto prima, la dipendenza di f_p da \vec{p} dev’essere fattorizzata nelle sue tre componenti p_x , p_y e p_z (ossia le tre componenti dell’impulso sono indipendenti), e quindi

$$f_p(\vec{p}) = f_1(p_x) f_1(p_y) f_1(p_z)$$

Ma che forma ha quindi f_1 ?

Una sua possibile forma potrebbe essere

$$f_1(p_x) = A e^{-\lambda p_x^2}$$

con A e λ costanti. In questo modo infatti:

$$f_p(\vec{p}) = f_1(p_x) f_1(p_y) f_1(p_z) = A^3 e^{-\lambda |\vec{p}|^2}$$

Si può dimostrare (noi non lo facciamo) che questa è effettivamente l’unica forma possibile di f_1 (e quindi anche di f_p).

Dobbiamo però ancora capire il significato delle costanti A e λ . Per la condizione di normalizzazione di f_p si ha²:

$$1 = \int f_p(\vec{p}) d^3 p = A^3 \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda p_x^2} dp_x \right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda p_y^2} dp_y \right) \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda p_z^2} dp_z \right) = A^3 \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = A^3 \left(\frac{\pi}{\lambda} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\Rightarrow A = \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}}$$

Dobbiamo dunque capire il significato di λ .

Per determinarlo, rieseguiamo il conto di Bernoulli alla luce di quanto visto ora, ossia sfruttando la f .

Consideriamo dunque sulla parete del contenitore un’areola di superficie S , e andiamo a valutare l’impulso trasferito alla parete dagli urti delle particelle per unità di tempo e superficie.

²Ricorda:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$$

Consideriamo dunque le particelle che abbiano un fissato impulso \vec{p} , come in figura, di cui chiamiamo p_x la componente lungo \hat{x} ; ovviamente, tutte queste particelle avranno $p_x > 0$.

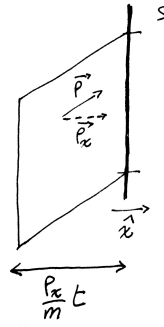


Figura 3.4: Elemento di volume e areola S

In un dato tempo t , quante sono le particelle che urtano contro la parete? Sono tutte quelle che si trovano nella regione indicata in figura, di volume

$$V(p_x) = \frac{p_x}{m} t S$$

ove $p_x t/m$ è la massima distanza possibile che una particella può avere dalla parete per poter urtarla entro il tempo t , avendo p_x come componente lungo \hat{x} dell'impulso. Ognuna di queste particelle trasferisce alla superficie S l'impulso $2p_x$.

Dobbiamo dunque ripetere questo ragionamento per tutte le possibili scelte di \vec{p} con $p_x > 0$. Dunque, l'impulso I trasferito nel tempo t alla superficie S è, considerando il "peso" (cioè la probabilità) di ogni p_x :

$$\begin{aligned} I &= \int_{p_x > 0} \int_{V(p_x)} 2p_x f(\vec{q}, \vec{p}) d^3 p d^3 q = \int_{p_x > 0} 2p_x \frac{N}{V} \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\lambda \vec{p}^2} d^3 p \int_{V(p_x)} d^3 q = \int_{p_x > 0} 2p_x \frac{N}{V} \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\lambda \vec{p}^2} \frac{St p_x}{m} d^3 p = \\ &= \frac{St N}{m V} \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{p_x > 0} 2p_x e^{-\lambda(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} d^3 p = \frac{St N}{m V} \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{p_x \in]0, +\infty[} \int_{p_y, p_z \in \mathbb{R}} 2p_x e^{-\lambda p_x^2} e^{-\lambda p_y^2} e^{-\lambda p_z^2} dp_x dp_y dp_z = \\ &= \frac{St N}{m V} \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} 2 \int_0^{+\infty} p_x^2 e^{-\lambda p_x^2} dp_x \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda p_y^2} dp_y \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda p_z^2} dp_z = \frac{St N}{m V} \left(\frac{\lambda}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\pi}{\lambda} \int_0^{+\infty} p_x^2 e^{-\lambda p_x^2} dp_x = \frac{St N}{m V} \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \int_0^{+\infty} p_x^2 e^{-\lambda p_x^2} dp_x \end{aligned}$$

Ora, poiché

$$\int_{-\infty}^{+\infty} p_x^2 e^{-\lambda p_x^2} dp_x = -\frac{\partial}{\partial \lambda} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda p_x^2} dp_x = -\frac{\partial}{\partial \lambda} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = -\sqrt{\pi} \frac{\partial}{\partial \lambda} \lambda^{-\frac{1}{2}} = -\sqrt{\pi} \left(-\frac{1}{2} \right) \lambda^{-\frac{3}{2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\lambda \sqrt{\lambda}} = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \frac{1}{2\lambda}$$

allora

$$I = \frac{St N}{m V} \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \frac{1}{2\lambda} = \frac{St N}{m V} \frac{1}{2\lambda}$$

e dunque la pressione sulle pareti del contenitore vale

$$P = \frac{I}{St} = \frac{N}{mV} \frac{1}{2\lambda}$$

e pertanto

$$\lambda = \frac{N}{2mPV}$$

Poiché però per un gas perfetto (che è proprio quello che stiamo considerando) $PV = Nk_B T$, allora

$$\lambda = \frac{1}{2mk_B T}$$

In questo modo, abbiamo completamente determinato la funzione $f(\vec{q}, \vec{p})$, detta *distribuzione delle velocità di Maxwell-Boltzmann* (che d'ora in poi indicheremo con f_{MB}):

$$f_{MB}(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2\pi m k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\vec{p}^2}{2mk_B T}}$$

Questa distribuzione, in sostanza, ci dà informazioni su come si “comportano” statisticamente le particelle nello spazio μ .

La deduzione di Boltzmann e l'importanza della f_{MB}

DA RICONTROLLARE Alla luce di quanto visto vogliamo ora ricavare un risultato importante: la f_{MB} non è una distribuzione “media” (nel senso di non speciale), ma è la distribuzione che in assoluto “domina” nel mondo delle possibili distribuzioni delle molecole dei gas. In altre parole, nell'insieme di tutte le possibili distribuzioni che le particelle di un gas possono avere, questa è quella che ha il “peso statistico”, l'“importanza” maggiore³.

Ripercorriamo adesso l'argomentazione di Boltzmann per verificarlo. Se vogliamo introdurre nello spazio μ una generica distribuzione f (che, in particolare, potrà essere quella di Maxwell-Boltzmann) quello che dobbiamo fare “operativamente” è:

1. “Dividere” lo spazio μ in tante “cellette” (poniamo M) numerabili e ognuna di volume⁴ $\omega_i = (\Delta^3 q)(\Delta^3 p)$, e identifichiamo fra loro tutte le particelle presenti all'interno di una “celletta”. In questo modo determinare lo stato macroscopico di un sistema significa assegnare ogni particella alla relativa “celletta” dello spazio μ o, in altre parole, assegnare il numero di particelle con una data posizione e un dato impulso per ogni posizione e impulso possibili. Indicheremo un generico stato macroscopico di un sistema con

$$\{n\} = \{n_1, n_2, \dots, n_M\}$$

ove n_i è il numero di particelle contenute nell' i -esima “celletta” (detto anche *numero di occupazione della “celletta”*). Abbiamo quindi trovato un modo per “collegare” stato microscopico e macroscopico, o meglio un modo per “estrarre” informazioni sul sistema macroscopico a partire da quello microscopico. Infatti, se ad esempio $\varepsilon_i = p_i^2/2m$ è l'energia di una singola particella, quella di una singola cella sarà $n_i \varepsilon_i$ e quella di tutto il sistema sarà $E = \sum_i n_i \varepsilon_i$; in modo analogo si possono determinare altre grandezze macroscopiche.

2. Porre

$$f_i = \frac{n_i}{\omega_i}$$

In questo modo la f_i è la discretizzazione della nostra distribuzione (è proprio la “densità”, discretizzata, di particelle nello spazio μ)

Ci chiediamo dunque: dato un certo stato macroscopico $\{n\}$ (e di conseguenza data una distribuzione f), a quanti stati microscopici corrisponde? O meglio, quanti stati microscopici (ossia punti $(\vec{q}_1, \vec{p}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{p}_N) \in \Gamma$) corrispondono allo stesso stato macroscopico $\{n\}$? O ancora più precisamente: dato che gli stati microscopici sono continui (e dunque in particolare non numerabili), a che volume nello spazio Γ corrisponde un dato stato macroscopico (e quindi anche la relativa distribuzione)?

Per farlo dobbiamo innanzitutto capire in quanti modi distinti possiamo riempire le M celle con le N particelle che abbiamo a disposizione.

Consideriamo la prima cella: abbiamo N particelle, e n_1 di queste devono essere messe nella prima cella; pertanto la prima cella potrà essere riempita in $\binom{N}{n_1}$ modi. Passiamo ora alla seconda: abbiamo $N - n_1$ particelle a

³In altre parole ancora, ciò significa che lo stato macroscopico di un gas è più facilmente descritto da questa che da altre distribuzioni: non è infatti formalmente impossibile che, ad esempio, in un certo istante il gas possa essere descritto da una distribuzione nella quale tutte le molecole si trovano nella metà sinistra del contenitore; questa eventualità è però ridicolmente improbabile rispetto a quella di Boltzmann (la probabilità che ciò avvenga in un dato istante è dell'ordine di $2^{-10^{23}}$).

⁴Scriviamo Δ e non d per enfatizzare il fatto che si tratta di “cellette” *mesoscopiche*, ossia microscopiche rispetto al sistema ma contenenti un grande numero di particelle.

disposizione, e n_2 di queste devono essere messe nella seconda cella; pertanto questa si potrà riempire (una volta riempita la prima) in $\binom{N-n_1}{n_2}$ modi. Procedendo analogamente, il numero di modi in cui è possibile riempire le celle dello spazio μ è:

$$\begin{aligned} & \binom{N}{n_1} \binom{N-n_1}{n_2} \binom{N-n_1-n_2}{n_3} \cdots \binom{N-n_1-n_2-\cdots-n_{M-1}}{n_M} = \\ & = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} \cdots \frac{(N-n_1-\cdots-n_{M-1})!}{n_M!(N-n_1-\cdots-n_M)!} = \frac{N!}{n_1!n_2!\cdots n_M!} \end{aligned}$$

Chiamiamo ora $W\{n\}$ il volume di stati microscopici che corrisponde allo stato macroscopico $\{n\}$. Dunque, poiché in ogni cella ci sono n_i particelle che “spazzano” tutto il volume della cella stessa, si avrà:

$$W\{n\} = \frac{N!}{n_1!n_2!\cdots n_M!} \omega_1^{n_1} \omega_2^{n_2} \cdots \omega_M^{n_M}$$

(notare che $W\{n\}$ ha le stesse dimensioni dello spazio Γ). Per capire perché i vari ω_i siano elevati a n_i , e non moltiplicati per essi, vediamo un esempio pratico: supponiamo $n_1 = 3$, $n_2 = 4$, $n_{\geq 3} = 0$, e che le particelle nella prima cella siano le numero 1, 2, 7 e quelle nella seconda siano le numero 3, 4, 5 e 6. Allora:

$$W\{3, 4, 0, \dots\} = \underbrace{\left(\int_{\omega_1} d^3 q_1 d^3 p_1\right)}_{\omega_1} \underbrace{\left(\int_{\omega_1} d^3 q_2 d^3 p_2\right)}_{\omega_1} \underbrace{\left(\int_{\omega_2} d^3 q_3 d^3 p_3\right)}_{\omega_2} \cdots \underbrace{\left(\int_{\omega_1} d^3 q_7 d^3 p_7\right)}_{\omega_1} = \omega_1^3 \omega_2^4$$

Per determinare la distribuzione più “importante” fra tutte quelle possibili, quello che dobbiamo fare è massimizzare $W\{n\}$ rispetto allo stato microscopico: quello che risulta (e che ora vedremo) è che la distribuzione che corrisponde al massimo di $W\{n\}$ è proprio quella di Maxwell-Boltzmann.

Massimizziamo dunque $W\{n\}$, o meglio il suo logaritmo (di modo che i conti risultino più semplici); dobbiamo dunque adimensionalizzare $W\{n\}$, e lo facciamo dividendolo per una costante h^{3N} (spesso però, per semplicità, potremo sottintenderla). Sappiamo inoltre che si deve avere:

$$N = \sum_i n_i \quad \quad E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

Si tratta dunque di un problema di massimo vincolato; infine, poiché gli n_i sono molto grandi (nel cosiddetto *limite termodinamico* si considera il limite $N \rightarrow \infty$) tratteremo le varie quantità al continuo, di modo da poter eseguire operazioni come le derivate.

La grandezza da massimizzare è:

$$\ln W\{n\} - \alpha \left(\sum_i n_i - N \right) - \beta \left(\sum_i n_i \varepsilon_i - E \right) = \ln N! + \sum_i n_i \ln \left(\frac{\omega_i}{h^3} \right) - \sum_i \ln(n_i!) - \alpha \left(\sum_i n_i - N \right) - \beta \left(\sum_i n_i \varepsilon_i - E \right)$$

Ora, poiché per n molto grandi si ha⁵ $\ln n! \simeq n \ln n - n$, questa quantità è uguale a:

$$N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i + \sum_i n_i \ln \left(\frac{\omega_i}{h^3} \right) - \alpha \left(\sum_i n_i - N \right) - \beta \left(\sum_i n_i \varepsilon_i - E \right)$$

Derivando rispetto a n_j e ponendo il tutto uguale a 0 si ha:

$$-n_j \frac{1}{n_j} - \ln n_j + 1 + \ln \frac{\omega_j}{h^3} - \alpha - \beta \varepsilon_j = 0 \quad \Rightarrow \quad \ln n_j - \ln \frac{\omega_j}{h^3} = -\alpha - \beta \varepsilon_j \quad \Rightarrow \quad h^3 \frac{n_j}{\omega_j} = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_j}$$

Per un gas perfetto (che è quello che stiamo considerando), $\varepsilon_j = \vec{p}_j^2/2m$ e dunque:

$$f_j = \frac{n_j}{\omega_j} = \frac{1}{h^3} \cdot \text{cost} \cdot e^{-\frac{\beta}{2m} \vec{p}_j^2}$$

⁵Questa, che ora dimostreremo, è detta *relazione di Stirling*. Consideriamo la funzione gamma di Eulero:***DA COMPLETARE***

che è proprio la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, con $\beta = 1/k_b T$. Lo stato descritto dalla f_{MB} è quindi quello che massimizza il volume nello spazio Γ degli stati microscopici.

Cerchiamo di capire meglio quest'ultimo concetto. Se chiamiamo $\{\bar{n}\}$ lo stato macroscopico che massimizza questo volume, e $\{n\}$ uno generico, si avrà che

$$\sum_{\{n\}} W\{n\} \simeq W\{\bar{n}\}$$

CAPIRE BENE QUEST'ULTIMA PARTE

Per vederlo meglio, sviluppando in serie di Taylor $\ln W\{n\}$ intorno a \bar{n} e detto $\Delta n_j = n_j - \bar{n}_j$:

$$\ln W\{n\} - \ln W\{\bar{n}\} = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{\bar{n}_j} (\Delta n_j)^2 = -\frac{1}{2} \sum_j \bar{n}_j \left(\frac{\Delta n_j}{\bar{n}_j} \right)^2 = -\frac{N}{2} \left\langle \left(\frac{\Delta n_j}{\bar{n}_j} \right)^2 \right\rangle$$

ove il simbolo $\langle \rangle$ sta per “media pesata sulle celle”, ossia:

$$\left\langle \left(\frac{\Delta n_j}{\bar{n}_j} \right)^2 \right\rangle = \frac{\sum_j \bar{n}_j \left(\frac{\Delta n_j}{\bar{n}_j} \right)^2}{\sum_j \bar{n}_j} = \frac{\sum_j \bar{n}_j \left(\frac{\Delta n_j}{\bar{n}_j} \right)^2}{N}$$

Dunque, esponenzializzando:

$$\frac{W\{n\}}{W\{\bar{n}\}} \simeq e^{-\frac{N}{2} \left\langle \left(\frac{\Delta n_j}{\bar{n}_j} \right)^2 \right\rangle}$$

Se per esempio poniamo $N = 10^{23}$ e $\left\langle \left(\frac{\Delta n_j}{\bar{n}_j} \right)^2 \right\rangle = 10^{-8}$, allora

$$\frac{W\{n\}}{W\{\bar{n}\}} \approx e^{-10^{15}} \lll 1 \Rightarrow W\{n\} \lll W\{\bar{n}\}$$

3.2.3 Grandezze microscopiche e macroscopiche

Adesso vogliamo vedere come ricavare una generica quantità macroscopica pertinente al nostro sistema a partire da informazioni microscopiche.

Supponiamo, ad esempio, di voler calcolare il numero \tilde{N} di particelle che, nello stato di equilibrio, si trovano in un “sottovolume” V_1 della “scatola” in cui è contenuto il gas e hanno energia cinetica maggiore di un fissato ϵ_0 . Vogliamo vedere dunque quante particelle sono tali che:

$$\vec{q} \in V_1 \quad \frac{\vec{p}^2}{2m} > \epsilon_0$$

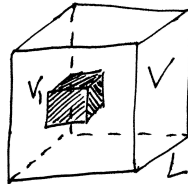


Figura 3.5: Sottovolume considerato

La distribuzione di Maxwell-Boltzmann è uno strumento che ci permette di risolvere questo problema. Notiamo innanzitutto che se H è l'hamiltoniana del gas, la condizione:

$$E \leq H(q, p) \leq E + \Delta$$

individua un volume contenuto fra le ipersuperfici $H = E$ e $H = E + \Delta$ che possiamo esprimere come:

$$\int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta} dqdp = \sum_{\sim} W\{n\} \simeq W\{\bar{n}\}$$

ove \sum_{\sim} significa “somma sugli stati $\{n\}$ compatibili con le condizioni $\sum_{\alpha} \bar{n}_{\alpha} = N$ e $\sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \bar{n}_{\alpha} = E$ ”.

Avremo dunque:

$$\tilde{N} = \int \int f_{MB}(\vec{q}, \vec{p}) \Theta\left(\frac{\vec{p}^2}{2m} - \epsilon_0\right) \chi_{V_1}(\vec{q}) d^3q d^3p$$

con Θ la theta di Heaviside e

$$\chi_{V_1} = \begin{cases} 1 & \text{se } \vec{q} \in V_1 \\ 0 & \text{se } \vec{q} \notin V_1 \end{cases}$$

la funzione caratteristica di V_1 . Questo calcolo ci mostrerà come microscopico e macroscopico siano naturalmente collegati dal concetto di *media di ensemble*.

Riscriviamo \tilde{N} in termini discreti:

$$\tilde{N} = \sum_{\alpha} \bar{n}_{\alpha} = \frac{W\{\bar{n}\} \sum_{\alpha} \bar{n}_{\alpha}}{W\{\bar{n}\}} \simeq \frac{\sum_{\sim} W\{n\} \sum_{\alpha} n_{\alpha}}{\sum_{\sim} W\{n\}} \simeq \frac{\int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta} \left[\sum_{i=1}^N \chi_{V_i}(\vec{q}_i) \Theta\left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \epsilon_0\right) \right] dqdp}{\int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta} dqdp}$$

ove \sum_{α} sta per “somma sulle celle (di numero α) tali che $\vec{q} \in V_1$ e $\frac{\vec{p}^2}{2m} > \epsilon_0$ ”.

La funzione

$$A(q, p) = \sum_{i=1}^N \chi_{V_i}(\vec{q}_i) \Theta\left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \epsilon_0\right)$$

che è funzione dello stato microscopico, ci “dice” quante particelle hanno le proprietà che cerchiamo. Poniamo dunque:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta} A(q, p) dqdp}{\int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta} dqdp}$$

e la chiamiamo *media di ensemble*. In sostanza la media di ensemble si forma andando a prendere tutta la regione di stati microscopici disponibili al sistema (il volume $\int dqdp$ dello spazio delle fasi) e andando poi a pesare ogni singolo punto di questo volume con la funzione che ci interessa ($A(q, p)$). Abbiamo “tradotto” la nostra quantità in termini microscopici, ossia abbiamo espresso una data quantità come funzione dello stato microscopico, per poi sostanzialmente “riscriverla” in termini macroscopici.

Da notare che per determinare la media di ensemble in fondo basta conoscere l’hamiltoniana H (oltre che ovviamente la funzione A).

Dunque, nel microcanonico, le quantità macroscopiche del sistema sono determinate attraverso le medie di ensemble. Questo fatto, in meccanica statistica, viene assunto a postulato; tutti questi ragionamenti che abbiamo fatto e che faremo servono per capire da dove derivano questi postulati.

Notiamo infine che il modo in cui si fa la media di ensemble suggerisce che a una regione di spazio Γ contenuta in $E \leq H(q, p) \leq E + \Delta$ si possa associare una “probabilità” proporzionale al suo volume. Ponendo infatti:

$$\rho(q, p) = \frac{1}{\int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta} dqdp}$$

si ha:

$$\langle A \rangle = \int_{E \leq H(q,p) \leq E+\Delta} \rho(q, p) A(q, p) dqdp$$

e la ρ risulta una densità di probabilità ($\int \rho dqdp = 1$).

3.2.4 Irreversibilità macroscopica e reversibilità microscopica

Vogliamo ora vedere come si possono conciliare l'irreversibilità del mondo macroscopico con la reversibilità di quello microscopico.

Consideriamo infatti uno stato $(q_0, p_0) \in \Gamma$ del nostro sistema. Le sue equazioni di Hamilton ci permettono di stabilire che, dopo un certo tempo t il punto, percorrendo una certa curva nello spazio Γ , avrà raggiunto il punto $(q_t, p_t) \in \Gamma$. Se l'hamiltoniana del sistema non è "patologica", allora data una soluzione $(q(t), p(t))$ delle equazioni di Hamilton, allora anche $(q(-t), p(-t))$ sarà una soluzione. In altre parole, se ho una soluzione e "inverto" il tempo, quello che trovo sarà ancora una soluzione delle equazioni di Hamilton. In altre parole ancora, se osserviamo l'evoluzione di un sistema da un punto di vista microscopico, "riavvolgendo" indietro il tempo (un po' come se si trattasse di un video) otteniamo un'altra possibile evoluzione del sistema. Con questo intendiamo che il mondo microscopico è caratterizzato dalla *reversibilità*.

Un principio basilare della termodinamica è il cosiddetto *principio zero*: non perturbando un sistema, questo tende naturalmente ad uno stato d'equilibrio. Questo comportamento, però, è chiaramente irreversibile ("riavvolgendo" il tempo quello che si osserva non è più una possibile evoluzione del sistema): è per questo che invece il mondo macroscopico è caratterizzato dall'*irreversibilità*.

Vediamo un esempio: consideriamo del gas rinchiuso in un contenitore diviso da un setto in due metà, e che fra queste due metà ci sia un setto, un foro apribile. Supponiamo che all'inizio il gas si trovi tutto in una delle due metà: aprendo il rubinetto, il gas si distribuirà in tutto il contenitore. Sperimentalmente, non si osserva mai che il gas torni tutto nella metà iniziale: come si può, quindi, poter basare la descrizione macroscopica di un sistema fondamentalmente sulla dinamica hamiltoniana? Secondo questa, infatti, invertendo il tempo otterremmo un'evoluzione plausibile del sistema, e quindi dovremmo poter osservare che il gas ritorni nella metà iniziale.

Il "salto concettuale" che dobbiamo fare per risolvere questo inghippo è di associare al volume nello spazio delle fasi una probabilità, proporzionale al volume stesso. In questo modo, questi due stati (quello in cui il gas è in tutto il contenitore e quello in cui è solo in una metà) hanno probabilità diverse.

In particolare, lo stato in cui tutto il gas si trova in un'unica metà del contenitore fa parte di quell'insieme di stati che nello spazio Γ hanno volume ridicolmente più piccolo rispetto allo stato $W\{\bar{n}\}$ (quello d'equilibrio, descritto dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann, in cui il gas è distribuito in tutto il contenitore), e dunque sono molto meno probabili. Anche considerando il teorema di Liouville, il volume occupato inizialmente dal sistema nello spazio delle fasi si "sposterà" da zone meno "voluminose", e dunque meno probabili, a zone più "voluminose", e dunque più probabili.

È dunque vero che considerando uno di questi stati "marginali", invertendo il tempo in linea di principio si potrebbe infrangere l'irreversibilità macroscopica. Il loro volume, però, è estremamente più piccolo dello stato d'equilibrio, e dunque poiché la probabilità di uno stato è proporzionale al suo volume, gli stati "marginali" sono praticamente impossibili.

Bisogna, in sostanza, accettare come postulato che ad ogni stato possiamo associare una probabilità.

Un'argomentazione più sottile si basa sul cosiddetto *teorema del ritorno di Poincaré*: se (q_0, p_0) è uno stato iniziale, e lo spazio Γ è finito, "aspettando" un tempo sufficientemente grande un qualunque punto in un intorno di (q_0, p_0) prima o poi "tornerà" nell'intorno. Si potrebbe quindi obiettare l'approccio all'equilibrio, sostenendo che comunque dopo del tempo un sistema tornerà spontaneamente in uno stato di non equilibrio; il fatto è che il teorema non quantifica questo tempo, che nei fatti risulta di molti ordini più grande dei tempi astronomici.

Capitolo 4

La meccanica statistica classica

4.1 Introduzione

Ci accingiamo ora allo studio di sistemi termodinamici a partire da una loro descrizione microscopica. Prima di iniziare, è utile avere qualche definizione e concetto sotto mano:

- Lo *stato microscopico* di un sistema è sostanzialmente identificabile col suo punto rappresentativo (q, p) ; in altre parole, conoscere lo stato microscopico di un sistema in un dato istante significa conoscere la posizione e l'impulso di tutte le particelle che lo compongono
- Lo *stato macroscopico* di un sistema è invece caratterizzato da tutte le grandezze tipiche della termodinamica classica, come volume, pressione, temperatura, energia interna, entropia ecc.
- Assegnato uno stato macroscopico di un sistema, chiamiamo *ensemble statistico* (o *insieme statistico*) l'insieme di tutti i possibili stati microscopici del sistema compatibili con lo stato macroscopico dato, ossia tali da restituire le stesse grandezze macroscopiche

Gli ensembles statistici si dividono in tre grandi “gruppi”:

microcanonico: è l'ensemble relativo ad un sistema isolato, ossia che non scambia né energia né particelle con l'esterno

canonico: è l'ensemble relativo ad un sistema termostato, ossia a contatto con un serbatoio termico (o termostato) col quale può scambiare energia ma non particelle

grancanonico: è l'ensemble relativo ad un sistema che può scambiare sia energia che particelle con l'esterno

4.2 L'ensemble microcanonico

Consideriamo dunque un sistema classico macroscopico isolato composto da N particelle e avente volume V . Per “macroscopico” intendiamo che le dimensioni del sistema sono molto più grandi di quelle delle singole particelle che lo compongono (ad esempio, in genere N è dell'ordine del numero di Avogadro, ossia $N \sim 10^{23}$). Sappiamo già che, da un punto di vista classico, l'intero sistema è rappresentato da un punto (detto appunto *punto rappresentativo*) nel proprio spazio delle fasi, o spazio Γ , e che questo evolve nel tempo percorrendo una traiettoria nello spazio delle fasi; poiché il sistema è isolato, la sua energia è costante e pertanto il punto rappresentativo si muoverà nello spazio Γ restando sempre sulla stessa superficie di energia fissata E . Identificheremo lo *stato microscopico* di questo sistema col proprio punto rappresentativo: in altre parole, conoscere lo stato microscopico di un sistema in un dato istante significa conoscere la posizione e l'impulso di tutte le particelle che lo compongono.

Non c'è dunque speranza di riuscire a conoscere esattamente lo stato microscopico del sistema: il nostro interesse è volto alla conoscenza del suo *stato macroscopico*, ossia l'insieme di grandezze (sia intensive che estensive) misurabili che lo descrivono da un punto di vista macroscopico, come il volume, la pressione, la temperatura, l'energia interna, l'entropia ecc.

Nel caso di un sistema isolato, ciò che ci interessa sapere è il numero N di particelle di cui è composto, il

suo volume V e il fatto che la sua energia sia compresa fra E e $E + \Delta$, con $\Delta \ll E$. Queste condizioni sono soddisfatte, all'interno dello spazio Γ , da un numero infinito di punti (stati microscopici). Possiamo dunque pensare di avere a che fare non con un solo sistema, ma con tutte le sue possibili copie, ognuna delle quali posta in uno dei possibili stati che soddisfano le proprietà macroscopiche date. Questo insieme è detto *ensemble*: in altre parole, è l'insieme di tutte le possibili configurazioni microscopiche del sistema compatibili con il dato stato macroscopico.

Possiamo dunque pensare all'ensemble come una distribuzione di punti nello spazio Γ caratterizzata da una “densità”, ossia da una funzione $\rho(q, p)$ tale che $\rho(q, p)d^{3N}q d^{3N}p$ rappresenti il numero di punti rappresentativi (ossia di stati microscopici) contenuti nel volumetto infinitesimo $d^{3N}q d^{3N}p$ all'interno dello spazio delle fasi.

Avverrà, dunque, che un dato stato macroscopico occuperà un certo “volume” nello spazio delle fasi: poiché questo è proporzionale, grazie alla ρ , al numero di stati microscopici compatibili con quel dato stato, sarà anche proporzionale alla “probabilità” dello stato stesso. Infatti, pensando alla definizione classica di probabilità come rapporto fra “casi favorevoli” e “casi possibili”, i “casi favorevoli” in esame saranno tutte le configurazioni microscopiche di un sistema compatibili con un dato stato macroscopico (che è proprio il volume occupato da quel determinato stato per la ρ), mentre i “casi possibili” saranno tutte le configurazioni microscopiche compatibili con TUTTI gli stati macroscopici possibili per il sistema. In questo modo, uno stato più “voluminoso” di un altro nello spazio delle fasi sarà rappresentato da un numero maggiore di configurazioni microscopiche possibili.

RIVEDERE ED EVENTUALMENTE RISCRIVERE QUEST'ULTIMA PARTE

4.2.1 Il postulato di equiprobabilità a priori e la media di ensemble

La meccanica statistica classica si fonda sul seguente postulato, detto di *equiprobabilità a priori*:

QUANDO UN SISTEMA È IN EQUILIBRIO TERMODINAMICO, IL SUO STATO MICROSCOPICO PUÒ ESSERE CON UGUALE PROBABILITÀ OGNUNO DI QUELLI APPARTENENTI AL SUO ENSEMBLE, OSSIA OGNUNO DI QUELLI COMPATIBILI CON LE CONDIZIONI MACROSCOPICHE DEL SISTEMA STESSO

Ciò significa che, all'equilibrio termodinamico, la densità nello spazio delle fasi del sistema dev'essere costante compatibilmente con le proprietà del sistema stesso, ossia si deve avere $\rho(q, p) = \text{cost.}$ se $E < H(q, p) < E + \Delta$, con H hamiltoniana del sistema, e $\rho(q, p) = 0$ altrimenti.

Ci chiediamo ora come possiamo determinare il valor medio di una data grandezza misurabile del sistema $f(q, p)$. Poiché in ogni istante il sistema sarà rappresentato da un diverso stato microscopico, e il valore di f dipende da quest'ultimo, è ragionevole supporre che all'equilibrio il valore osservato di f sia una sorta di “media pesata” sull'ensemble, ossia che il valore di f che misuriamo sia la “media” di tutti i possibili valori che f può assumere in dipendenza dello stato microscopico del sistema stesso.

Postuliamo dunque (una sorta di “giustificazione euristica” l'abbiamo data in 3.2.3), che il valor medio $\langle f \rangle$ di $f(q, p)$ sia:

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

Nei prossimi paragrafi ricostruiremo l'intera termodinamica di un sistema isolato: ciò significa che dedurremo (dopo aver introdotto un ultimo postulato) tutte le grandezze termodinamiche del sistema e anche le leggi della termodinamica.

4.2.2 L'entropia

Vogliamo adesso definire l'entropia del nostro sistema termodinamico isolato. Vedremo che sarà la grandezza fondamentale che metterà in relazione l'ensemble microcanonico con la termodinamica classica.

Cominciamo dunque chiamando $\Gamma(E_i)$ il volume occupato nello spazio delle fasi dal sistema con energia E_i :

$$\Gamma(E) = \int_{E_i < H(q,p) < E_i + \Delta} dq dp$$

ove abbiamo posto $E = i\Delta$ e quindi chiaramente $i = 0, 1, \dots, E/\Delta$. Ovviamente, $\Gamma(E)$ dipende anche da N , V e Δ , ma sottintenderemo queste dipendenze.

Definiamo poi:

$$\Sigma(E_i) = \int_{H < E_i} dq dp$$

e ovviamente si avrà:

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E)$$

A questo punto *postuliamo* che l'entropia del nostro sistema sia:

$$S(E, V, N) = k \ln \Gamma(E) \quad (4.1)$$

ove k è una costante arbitraria, che vedremo poi essere uguale alla costante di Boltzmann. Si dimostra (lo faremo più avanti) che S può essere equivalentemente definita tramite $\Sigma(E)$; in altre parole, si può mostrare che $S(E, V, N) = k \ln \Sigma(E)$ è una definizione dell'entropia che, nel limite termodinamico, è perfettamente equivalente alla (4.1).

Quello che dobbiamo fare per stabilire un “ponte” fra ensemble microcanonico e termodinamica classica è dimostrare che l'entropia come l'abbiamo appena definita è del tutto equivalente all'entropia della termodinamica classica, ossia gode delle sue stesse proprietà. In altre parole, dobbiamo dimostrare che:

- $S(E, V, N)$ è una quantità estensiva: se un sistema è composto da due sottosistemi di entropie rispettivamente S_1 e S_2 , allora l'entropia del sistema totale è $S_1 + S_2$. In altre parole, se un sistema ha entropia $S(E, V, N)$, “riscaldando” il sistema di uno stesso fattore λ (lasciando dunque i rapporti E/N e V/N costanti) la nuova entropia sarà $S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N)$
- $S(E, V, N)$ soddisfa le proprietà richieste dalla seconda legge della termodinamica

Estensività dell'entropia

Consideriamo dunque un sistema isolato composto da due sottosistemi di volume V_1 e V_2 (dunque non necessariamente uguali) che si scambiano energia ma non particelle (siano N_1 quelle del sottosistema 1 e N_2 quelle del sottosistema 2), e tale che $V_1/N_1 = V_2/N_2$. Poniamo poi $V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$. Poiché è una quantità estensiva, l'energia totale del sistema sarà la somma delle energie dei due sottosistemi.

Indichiamo con $H(q, p)$ l'hamiltoniana del sistema. Questa sarà composta da tre termini:

$$H(q, p) = H_1(q_1, p_1) + H_2(q_2, p_2) + V(q_1, q_2)$$

ove (q_1, p_1) è lo stato microscopico del sottosistema 1, e l'interazione descritta da V si esercita fra le particelle vicine alla parete di separazione dei due sottosistemi. Mostriamo ora che sotto ipotesi ragionevoli, V può essere trascurato: in particolare, ciò è possibile se il sistema e i suoi sottosistemi sono “molto grandi”.

Assumiamo che il termine d'interazione fra le particelle abbia due caratteristiche fondamentali: una parte, che chiamiamo *di sfera dura*, che rende impossibile la compenetrazione di due particelle a meno di una data distanza d_0 (possiamo dunque immaginare le particelle come sfere di raggio d_0), e una “buca” che favorisca l'avvicinamento fra particelle in un range finito R_0 . Insomma, assumiamo che V sia del tipo:

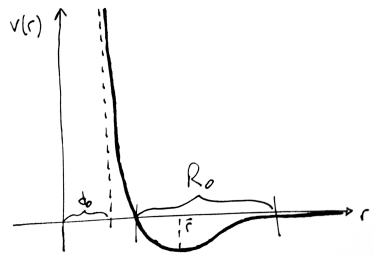


Figura 4.1: Potenziale d'interazione considerato

Consideriamo ora nelle zone 1 e 2 un “corridoio” di spessore d da ambo le parti, tale che le particelle che possono interagire fra loro siano le sole contenute al suo interno, e quindi le particelle al di fuori di esso contribuiscono solo a H_1 o H_2 . Possiamo dunque stimare per eccesso quanto potenziale si esercita fra queste due sezioni (che chiamiamo A e B, vedi figura).

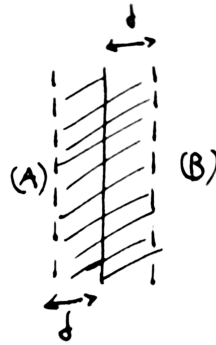


Figura 4.2: Zona d'interazione considerata

Immaginiamo dunque di riempire A e B col massimo numero possibile di particelle (che esiste ed è finito perché queste ultime non possono compenetrarsi); supponiamo poi che ogni coppia di particelle, una contenuta in A e una in B, interagisca col massimo potenziale possibile in modulo (dunque in ogni coppia le particelle non potranno distare più di \bar{r} l'una dall'altra). Ma quindi $V(q_1, q_2)$ è senz'altro minore di una costante (dipendente da d_0 e \bar{r}) per l'area S della superficie di separazione:

$$V < \text{cost.} \cdot S$$

Se ora “accresciamo” le dimensioni del sistema mantenendo fissi i rapporti fra le varie grandezze (V/N , E/N ecc.), allora si avrà che $H_1 + H_2 = E \propto N \propto V$. Quindi $H_1 + H_2$ crescerà al crescere del sistema come una lunghezza al cubo, mentre la superficie di separazione come una lunghezza al quadrato: se il sistema sarà “abbastanza grande”, il termine relativo a V sarà di un ordine di grandezza inferiore rispetto a $H_1 + H_2$, e dunque trascurabile.

D'ora in poi, discutendo fenomeni macroscopici trascureremo sempre gli effetti di interazione sulle superfici di separazione fra i vari sottosistemi.

Dobbiamo dunque determinare $\Gamma(E)$. Come possiamo esprimerlo in termini di grandezze relative ai due sottosistemi?

Consideriamo l'ensemble microcanonico di ognuno dei due, e i loro relativi spazi Γ :

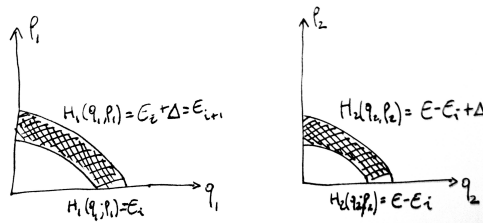


Figura 4.3: Superfici a energia costante negli spazi delle fasi dei due sottosistemi

Se poniamo allora, in analogia con quanto già detto:

$$\Gamma_1(E_i) = \frac{1}{h^{3N_1}} \int_{E_i \leq H_1 \leq E_i + \Delta} dq_1 dp_1$$

$$\Gamma_2(E - E_i) = \frac{1}{h^{3N_2}} \int_{E - E_i \leq H_2 \leq E - E_i + \Delta} dq_2 dp_2$$

Si avrà $\Gamma(E_i) = \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i)$. Infatti:

$$\Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{E_i \leq H_1 \leq E_i + \Delta} dq_1 dp_1 \int_{E - E_i \leq H_2 \leq E - E_i + \Delta} dq_2 dp_2 = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\substack{E_i \leq H_1 \leq E_i + \Delta \\ E - E_i \leq H_2 \leq E - E_i + \Delta}} dq dp$$

e sommando le due disuguaglianze:

$$E_i + E - E_i \leq H_1 + H_2 \leq E_i + \Delta + E - E_i + \Delta \Rightarrow E \leq H_1 + H_2 \leq E + 2\Delta$$

(poiché $\Delta \ll E$, la condizione $H \leq E + 2\Delta$ è del tutto equivalente a $H \leq E + \Delta$) allora:

$$\Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i) = \int_{E \leq H_1 + H_2 \leq E + 2\Delta} dq dp = \Gamma(E_i)$$

Pertanto:

$$\Gamma(E) = \sum_{i=0}^{E/\Delta} \Gamma(E_i) = \sum_{i=0}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i)$$

L'entropia totale del sistema sarà dunque:

$$S(E, V, N) = k \ln \sum_{i=0}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i)$$

Supponiamo ora che $E_i = \bar{E}_1$ sia il termine maggiore della somma. Allora¹:

$$\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(E - \bar{E}_1) \leq \Gamma(E) \leq \left(\frac{E}{\Delta} + 1\right) \Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(E - \bar{E}_1)$$

e dunque:

$$\ln \Gamma_1(\bar{E}_1) + \ln \Gamma_2(E - \bar{E}_1) \leq \ln \Gamma(E) \leq \ln \left(\frac{E}{\Delta} + 1\right) + \ln \Gamma_1(\bar{E}_1) + \ln \Gamma_2(E - \bar{E}_1) \quad (4.2)$$

Poiché ognuno dei due sottosistemi è comunque macroscopico, ci aspettiamo che $\ln \Gamma_1 \propto N_1$, $\ln \Gamma_2 \propto N_2$ e $E \propto N$: dunque, prendendo il limite termodinamico $N \rightarrow \infty$ nella (4.2), il termine $\ln(E/\Delta + 1)$ è trascurabile perché $O(\ln N)$, mentre tutti gli altri termini sono proporzionali a N .

Per il teorema dei due carabinieri risulta dunque:

$$S(E, V) = S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(E - \bar{E}_1, V_2) \quad (4.3)$$

Nel limite termodinamico, dunque, l'entropia definita come nella (4.1) è effettivamente una quantità estensiva.

In realtà con ciò abbiamo dimostrato molto di più della semplice estensività dell'entropia, in quanto abbiamo anche ottenuto che in questa condizione di equilibrio le energie dei due sottosistemi sono esattamente \bar{E}_1 e $E - \bar{E}_1$, e anche che queste sono le energie dei due sottosistemi che massimizzano l'entropia totale del sistema. Derivando dunque la (4.3) rispetto a E_1 :

$$0 = \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} \Big|_{E=\bar{E}_1} + \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial E_1} \Big|_{E_2=E-\bar{E}_1} = \frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} \Big|_{E=\bar{E}_1} - \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \Big|_{E_2=E-\bar{E}_1}$$

Dunque:

$$\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} \Big|_{E=\bar{E}_1} = \frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \Big|_{E_2=E-\bar{E}_1}$$

¹La prima disuguaglianza è vera perché sicuramente il termine maggiore della somma sarà minore (o al tutt'al più uguale, se gli altri termini sono nulli) dell'intera somma, e la seconda perché si è sostituito nella somma E_i con \bar{E}_1 per ogni i , ossia:

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i) &\leq \sum_{i=0}^{E/\Delta} \Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(E - \bar{E}_1) = \frac{E}{\Delta} \Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(E - \bar{E}_1) \leq \\ &\leq \left(\frac{E}{\Delta} + 1\right) \Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(E - \bar{E}_1) \end{aligned}$$

In analogia con quanto avviene nella termodinamica classica, dunque, definiamo la temperatura di un sistema come:

$$\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

In questo modo l'energia E totale del sistema è "ripartita" fra i due sottosistemi di modo che $T_1 = T_2 = T$, ossia le temperature dei due sottosistemi sono uguali. Ritroviamo dunque il fatto della termodinamica classica che la temperatura di un sistema isolato è il parametro che regola l'equilibrio fra le sue parti (ossia, ogni sottosistema di un sistema in equilibrio ha la stessa temperatura del sistema complessivo, o in caso contrario non ci sarebbe equilibrio).

Seconda legge della termodinamica

Passiamo ora a mostrare che l'entropia definita nella (4.1) soddisfa la seconda legge della termodinamica.

Supponiamo quindi di avere un sistema isolato. Per il secondo principio della termodinamica, se il sistema di "sposta" da uno stato di equilibrio a un altro, allora S non può diminuire. Ora, per un sistema isolato gli unici parametri macroscopici indipendenti sono E , N e V . Per definizione di sistema isolato, però, né E né N possono variare: pertanto, in una generica trasformazione da uno stato di equilibrio a un altro potrà variare solo V . Tuttavia, il volume non può diminuire perché così facendo verrebbe turbato l'isolamento del sistema (aumenterebbe la sua energia): pertanto, l'unica trasformazione possibile per un sistema isolato che colleghi due stati di equilibrio è un'espansione spontanea (come quella che segue alla improvvisa rimozione di una delle pareti di contenimento di un gas).

Consideriamo dunque l'entropia come l'abbiamo definita in (4.1). A seguito di un'espansione spontanea, il volume occupato dal gas nello spazio delle fasi aumenta, facendo aumentare il valore dell'integrale nella definizione di $\Gamma(E)$, e dunque anche il valore di S^2 . Pertanto S è una funzione non decrescente di V , come volevamo mostrare.

4.2.3 La termodinamica di un sistema isolato

Vogliamo ora dedurre tutta la termodinamica del nostro sistema isolato. In particolare, ci resta da dedurre la prima legge della termodinamica e capire come determinare le varie grandezze termodinamiche del sistema stesso.

Prima legge della termodinamica

Consideriamo dunque una generica trasformazione termodinamica quasi statica del nostro sistema: si avrà allora che l'ensemble nello spazio delle fasi si deformerà lentamente (in particolare la deformazione è così lenta da avere effettivamente un ensemble microcanonico ad ogni istante). Conseguentemente, la variazione di entropia del sistema sarà:

$$dS(E, V) = \frac{\partial S}{\partial E}|_V dE + \frac{\partial S}{\partial V}|_E dV$$

Sfruttando sempre l'analogia con le relazioni della termodinamica classica, definiamo la pressione del sistema come:

$$P = T \frac{\partial S}{\partial V}|_E$$

In questo modo:

$$dS = \frac{1}{T}(dE + PdV) \Rightarrow dQ = dE + PdV$$

che è proprio la prima legge della termodinamica.

²Ricordarsi che il logaritmo è una funzione monotona crescente.

Grandezze termodinamiche

A questo punto, possiamo determinare tutte le grandezze termodinamiche del sistema attraverso il seguente procedimento:

- si determina l'entropia $S(E, V, N)$ tramite la (4.1)
- usiamo la stessa equazione, “rigirandola”, anche per esprimere E in funzione di S e V (N non lo consideriamo poiché è sempre costante)
- si definiscono (sempre sfruttando l'analogia con le relazioni termodinamiche classiche) le seguenti grandezze:

temperatura:

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}|_V$$

pressione:

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V}|_S$$

energia libera di Helmholtz:

$$A = E - TS$$

potenziale di Gibbs:

$$G = U + PV - TS$$

capacità termica a volume costante:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T}|_V$$

4.2.4 Il gas ideale microcanonico

Quello che vogliamo fare adesso è dedurre la termodinamica di un gas ideale classico sfruttando tutto quello che abbiamo visto nell'ensemble microcanonico.

Cominciamo dunque a partire dall'hamiltoniana di un gas ideale. Questa sarà ovviamente³:

$$H(q, p) = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N p_i^2$$

Pertanto:

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\sum_i p^2 \leq 2mE} dq dp$$

Innanzitutto, poiché il dominio di integrazione non dipende dalle q :

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \underbrace{\int d^3 q_1 \dots \int d^3 q_N}_V \int_{\sum_i p^2 \leq 2mE} dq = \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{\sum_i p^2 \leq 2mE} dq$$

Ora, nell'ultimo integrale la condizione sul dominio di integrazione individua una sfera $3N$ -dimensionale di raggio $\sqrt{2mE}$ nello spazio delle p . Pertanto quest'ultimo integrale è pari al volume di questa sfera.

Calcoliamo in generale il volume di una sfera n -dimensionale di raggio R , che chiamiamo $\Omega_n(R)$. Si avrà

$$\Omega_n(R) = C_n R^n$$

³Infatti, nell'ipotesi di gas ideale le particelle non interagiscono fra loro, e semplicemente si muovono all'interno del volume entro il quale è contenuto il sistema.

con C_n costante. Per determinarla, consideriamo l'integrale notevole:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x_1^2 + \dots + x_n^2)} dx_1 \dots dx_n = \pi^{\frac{n}{2}}$$

Poiché l'integrando ha simmetria sferica, possiamo riscriverlo integrando la funzione su gusci sferici, dove assume valori costanti. Detta dunque $S_n(R) = \frac{d\Omega_n(R)}{dR} = nC_n R^{n-1}$ la superficie di una sfera n -dimensionale, si avrà:

$$\pi^{\frac{n}{2}} = \int_0^{+\infty} S_n(R) e^{-R^2} dR = nC_n \int_0^{+\infty} R^{n-1} e^{-R^2} dR$$

effettuando il cambio di variabile $R^2 = t$:

$$\pi^{\frac{n}{2}} = nC_n \int_0^{+\infty} t^{\frac{n}{2}-\frac{1}{2}} e^{-t} \frac{1}{2} t^{-\frac{1}{2}} dt = \frac{n}{2} C_n \int_0^{+\infty} t^{\frac{n}{2}-1} e^{-t} dt = \frac{n}{2} C_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)$$

ove Γ è la funzione gamma di Eulero. Pertanto, sfruttando una delle proprietà fondamentali della funzione gamma ($x\Gamma(x) = \Gamma(x+1)$):

$$\Omega_n(R) = C_n R^n = \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)} R^n$$

Pertanto, tornando al problema di partenza:

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} \Omega_{3N}(\sqrt{2mE}) = \frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} (2mE)^{\frac{3N}{2}}$$

e quindi:

$$S(E, V, N) = k \ln \Sigma(E) = k \ln \left[\frac{V^N}{h^{3N}} \frac{\pi^{\frac{3N}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right)} (2mE)^{\frac{3N}{2}} \right] = k \left[N \ln \frac{V}{h^3} + \frac{3N}{2} \ln \pi - \ln \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) + \frac{3N}{2} \ln(2mE) \right]$$

Consideriamo ora il limite termodinamico di quest'espressione. Poiché la funzione gamma di Eulero è sostanzialmente una generalizzazione del concetto di fattoriale (possiamo ad esempio prendere N di modo che $\frac{3N}{2} + 1$ sia intero), per la relazione di Stirling sappiamo che:

$$\ln \Gamma\left(\frac{3N}{2} + 1\right) \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \left(\frac{3N}{2} + 1\right) \ln\left(\frac{3N}{2} + 1\right) - \frac{3N}{2} - 1 \sim \frac{3N}{2} \ln \frac{3N}{2} - \frac{3N}{2}$$

Pertanto:

$$S(E, V, N) = kN \ln \left[\frac{V \pi^{\frac{3}{2}} (2mE)^{\frac{3}{2}}}{h^3 \left(\frac{3}{2}\right)^{\frac{3}{2}} N^{\frac{3}{2}}} \right] + \frac{3}{2} = kN \ln \left[V \left(\frac{4m\pi}{3h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{E}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} kN \quad (4.4)$$

Risolvendo per E :

$$E(S, V, N) = \frac{3h^2}{4\pi m} \frac{N}{V^{\frac{2}{3}}} e^{\frac{2}{3} \frac{S}{Nk} - 1}$$

A questo punto, possiamo ricavare tutte le proprietà termodinamiche del sistema. Calcolando ad esempio la sua temperatura, si avrà:

$$T = \frac{\partial E}{\partial S}_{|V} = \frac{2}{3} \frac{1}{Nk} E \Rightarrow E = \frac{3}{2} NkT$$

Inoltre:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk$$

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V}_{|S} = \frac{2}{3} \frac{E}{V} = \frac{NkT}{V} \Rightarrow PV = NkT$$

Tutti fatti già noti dalla termodinamica classica.

Il conteggio corretto di Boltzmann

Sorge però un problema: l'entropia come l'abbiamo determinata in (4.4) non è una quantità estensiva, cioè non vale $S(\lambda E, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(E, V, N)$ (perché all'interno del logaritmo il λ di V non si semplifica con nient'altro). L'inghippo nasce dal fatto che, in accordo con i principi della meccanica classica, stiamo considerando le particelle come distinguibili, ognuna con la propria "identità" (fisicamente determinata dalla traiettoria). In realtà però ciò non è vero in meccanica statistica: se permutiamo la posizione e/o l'impulso di due particelle qualsiasi del nostro sistema avremo sì cambiato lo stato microscopico, ma non quello macroscopico (le grandezze termodinamiche del sistema saranno sempre le stesse). Il calcolo corretto di $\Gamma(E)$ (o equivalentemente $\Sigma(E)$) deve dunque tener conto che stati microscopici in cui due particelle hanno posizioni e/o impulsi scambiati sono termodinamicamente equivalenti: in sostanza, il volume $\Gamma(E)$ è $N!$ volte più piccolo di quello che credevamo. D'ora in poi, dunque, porremo:

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{E \leq H \leq E+\Delta} dq dp$$

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{H \leq E+\Delta} dq dp$$

Questo modo di calcolare $\Gamma(E)$ e $\Sigma(E)$ è noto come *conteggio corretto di Boltzmann*; una sua spiegazione veramente esaustiva non è però ancora possibile, a questo livello della trattazione: il conteggio corretto di Boltzmann lo si ricava a partire dalla meccanica statistica quantistica, riconducendosi al limite classico (lo vedremo). È importante notare, però, che in casi diversi dal conteggio degli stati continueremo a considerare distinguibili due particelle.

Comunque, con il conteggio corretto di Boltzmann risulta:

$$S(E, V, N) = kN \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4m\pi}{3h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{E}{N} \right)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{5}{2} kN \quad (4.5)$$

che stavolta è una quantità estensiva (adesso il λ di V si semplifica con quello di N).

Il paradosso di Gibbs

Un altro problema che scaturisce dalla (4.4) è il cosiddetto *paradosso di Gibbs*.

Supponiamo di avere un sistema termodinamico macroscopico isolato con una paratia che lo divide in due parti, rispettivamente di volume V_1 e V_2 , ognuna contenente rispettivamente N_1 e N_2 particelle, le cui energie sono E_1 e E_2 . Abbiamo dunque due parti separate contenenti gas. In questa configurazione l'entropia totale del sistema è, usando il risultato trovato nella (4.4):

$$S = S_1 + S_2 = kN_1 \ln \left(V_1 \left(\frac{4m\pi}{3h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{E_1}{N_1} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} kN_1 + kN_2 \ln \left(V_2 \left(\frac{4m\pi}{3h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{E_2}{N_2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} kN_2$$

Immaginiamo ora di estrarre la paratia; adesso il sistema sarà composto da $N_1 + N_2$ particelle, avrà volume $V_1 + V_2$ ed energia $E_1 + E_2$. Dunque, adesso:

$$S = kN_1 \ln \left((V_1 + V_2) \left(\frac{4m\pi}{3h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{E_1 + E_2}{N_1 + N_2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) + \frac{3}{2} k(N_1 + N_2)$$

Risulta quindi che a seguito della rimozione della paratia l'entropia del sistema è variata di:

$$\Delta S = kN_1 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + kN_2 \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right) > 0 \quad (4.6)$$

che è detta *entropia di mescolamento*. Se i gas contenuti inizialmente nelle due parti sono diversi, questo risultato è sperimentalmente corretto. Il problema è che il modo in cui abbiamo ottenuto ΔS non dipende dalla natura del gas: quindi, se inizialmente le due parti contenevano lo stesso tipo di gas, l'entropia del sistema sarà aumentata a causa della rimozione della paratia. Questo risultato è catastrofico perché implica che l'entropia di

un gas dipende dalla sua storia, e dunque non può essere una funzione di stato; peggio ancora, implica che l'entropia di un qualunque sistema termodinamico è infinita: possiamo infatti immaginare che il sistema esistente sia stato ottenuto eliminando un numero qualsiasi di paratie che inizialmente dividevano il gas in un numero qualunque di parti.

Tuttavia, il paradosso svanisce se si utilizza come definizione di entropia quella col conteggio corretto di Boltzmann, ossia la (4.5). Usando questa infatti si ottiene sempre la (4.6) per gas di tipo diverso, e risulta invece $\Delta S = 0$ per gas dello stesso (perché stavolta il rapporto V/N è sempre lo stesso).

Equivalenza delle definizioni di entropia

Mostriamo infine che le due definizioni dell'entropia che abbiamo dato $S = k \ln \Gamma(E)$ e $S = k \ln \Sigma(E)$ sono effettivamente equivalenti. Si ha:

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E) = \Sigma(E) \left[\frac{\Sigma(E + \Delta)}{\Sigma(E)} - 1 \right]$$

e poiché $\Sigma(E) \propto E^{\frac{3N}{2}}$:

$$\Gamma(E) = \Sigma(E) \left[\frac{(E + \Delta)^{\frac{3N}{2}}}{E^{\frac{3N}{2}}} - 1 \right] = \Sigma(E) \left[\left(1 + \frac{\Delta}{E} \right)^{\frac{3N}{2}} - 1 \right]$$

Nel nostro sistema $E \propto N$, e in particolare sappiamo già che $E = \frac{3}{2}NkT$, dunque:

$$\left(1 + \frac{\Delta}{\frac{3}{2}NkT} \right)^{\frac{3}{2}N} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} e^{\frac{\Delta}{kT}}$$

e pertanto:

$$\Gamma(E) \simeq \Sigma(E) \left[e^{\frac{\Delta}{kT}} - 1 \right]$$

Poiché $e^{\frac{\Delta}{kT}} - 1$ è un fattore costante, i logaritmi di Γ e Σ differiranno per un termine costante che fra l'altro non dipende da N ; quindi nel limite termodinamico esso sarà assolutamente irrilevante, e dunque le due entropie saranno equivalenti a tutti gli effetti.

4.3 L'ensemble canonico

Fin'ora abbiamo sostanzialmente ricostruito la termodinamica di un sistema isolato, a partire dai postulati della meccanica statistica. Vogliamo ora fare la stessa cosa per sistemi *termostatati*; un *sistema termostatato* è un sistema termodinamico (macroscopico) in contatto con un *termostato*, o *serbatoio termico*, cioè un corpo dalla capacità termica elevatissima (al limite infinita), e dunque in grado di scambiare grandi quantità di energia (al limite infinite) senza variare la propria temperatura. Il nostro sistema modello, dunque, non sarà più isolato ma potrà scambiare energia col suo termostato. È a questo tipo di sistemi che è relativo l'*ensemble canonico*.

4.3.1 L'energia libera di Helmholtz

In questo paragrafo apriamo una piccola parentesi di termodinamica classica.

L'*energia libera di Helmholtz* A è un particolare tipo di funzione di stato, in particolare un *potenziale termodinamico* (vedremo poi da dove deriva questo termine), il cui utilizzo avviene quando si considera un sistema termostatato. È definita come:

$$A := E - TS$$

ove E è l'energia del sistema, T la sua temperatura assoluta e S la sua entropia.

Il secondo principio della termodinamica asserisce che se un sistema passa da uno stato d'equilibrio A a un altro stato d'equilibrio B attraverso una data trasformazione, allora:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq S_B - S_A$$

Se il serbatoio termico è unico la temperatura T è costante, e dunque detto $\Delta S = S_B - S_A$:

$$\frac{Q}{T} \leq \Delta S \Rightarrow Q \leq T \Delta S$$

Nel passaggio da A a B l'energia interna del sistema varierà di $\Delta E = E_B - E_A$. Ma allora, per il primo principio della termodinamica:

$$Q = \Delta E + W$$

ove W è il lavoro compiuto dal sistema, e quindi:

$$W \leq -\Delta E + T \Delta S \Rightarrow W \leq -\Delta A$$

Il significato di questa relazione è che il lavoro che un sistema può compiere in una trasformazione termodinamica è limitato; è da ciò che deriva il termine “potenziale termodinamico”, e l'uguaglianza vale inoltre solo per trasformazioni reversibili. Poiché il nostro sistema è termostato e isolato meccanicamente (ossia non in grado di compiere lavoro) allora:

$$\Delta A \leq 0$$

L'energia libera di Helmholtz, dunque, può solo diminuire se il sistema passa da uno stato d'equilibrio a un altro. Come conseguenza, è minima per stati d'equilibrio (al contrario dell'entropia).

Vediamo infine un paio di proprietà dell'energia libera di Helmholtz.

Mostriamo innanzitutto che in generale A può essere scritta come funzione di T , V e N : sappiamo che l'entropia $S(E, V, N)$ è tale che:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$$

Considerando dunque l'equazione:

$$\frac{\partial}{\partial E} S(E, V, N) = \frac{1}{T}$$

possiamo risolverla per E , ottenendo $E = E(T, V, N)$. Dunque:

$$A = E(T, V, N) - TS(E(T, V, N), V, N)$$

Possiamo quindi determinare le derivate di A rispetto a T e V :

$$\frac{\partial A}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial T} - S - T \underbrace{\frac{\partial S}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial T}}_{=\frac{1}{T}} = -S$$

$$\frac{\partial A}{\partial V} = \frac{\partial E}{\partial V} - T \underbrace{\frac{\partial S}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial V}}_{=\frac{1}{T}} - T \frac{\partial S}{\partial V} = -T \frac{\partial S}{\partial V} = -T \frac{P}{T} = -P$$

Dunque:

$$\frac{\partial A}{\partial T} = -S \quad \frac{\partial A}{\partial V} = -P$$

4.3.2 La densità canonica

La situazione che stiamo considerando, dunque, è la seguente:



Figura 4.4: Situazione considerata

Il sistema che vogliamo studiare è 1, e 2 è il termostato.

Partiamo dunque dall'assunzione, già esposta, che sia 1 che 2 siano sistemi macroscopici, ma che il serbatoio sia di gran lunga più grande del sistema 1. Inoltre, con argomentazioni analoghe a quelle viste in 4.1, l'eventuale energia di interazione fra i due sistemi può essere trascurata.

Il nostro obiettivo è capire come calcolare le grandezze termodinamiche nell'ensemble canonico: in altre parole, dobbiamo "reimparare" a fare le medie di ensemble. Poiché sappiamo che in generale se f è una grandezza osservabile del sistema allora:

$$\langle f \rangle = \frac{\int f \rho dq dp}{\int \rho dq dp}$$

dobbiamo in parole povere trovare la densità ρ_{can} di stati dell'ensemble canonico, ed è quello che ci prefiggiamo di fare.

Poiché il sistema 1+2 è isolato, consideriamo il suo ensemble microcanonico. Ci chiediamo dunque: qual è la probabilità microcanonica P che il sistema 1 sia tale che $E_i < H_1(q_1, p_1) < E_i + \Delta$ (con $E_i = i\Delta$, $i = 0, \dots, E/\Delta$)? È importante determinarla perché questa probabilità sarà proporzionale al volume nello spazio delle fasi occupato dal sistema 1 nell'ensemble canonico, e dunque P sarà proporzionale a ρ_{can} .

Il volume microcanonico (ossia il numero di stati) occupato dal sistema 1+2 è, come sappiamo:

$$\Gamma(E) = \sum_{j=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_j) \Gamma_2(E - E_j)$$

mentre il volume microcanonico occupato dai due sistemi quando 1 ha energia E_i è:

$$\Gamma_1(E_i) \Gamma_2(E - E_i)$$

Pertanto, la probabilità che stiamo cercando è:

$$P = \frac{\Gamma_1(E_i) \Gamma_2(E - E_i)}{\sum_{j=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_j) \Gamma_2(E - E_j)}$$

che riscriviamo come:

$$P = \frac{\Gamma_1(E_i) \frac{\Gamma_2(E - E_i)}{\Gamma_2(E)}}{\sum_{j=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_j) \frac{\Gamma_2(E - E_j)}{\Gamma_2(E)}}$$

Dalla definizione microcanonica di entropia si ha:

$$\Gamma_2(E - E_i) = e^{\frac{1}{k} S_2(E - E_i)}$$

e dunque:

$$\frac{\Gamma_2(E - E_i)}{\Gamma_2(E)} = e^{\frac{1}{k} (S_2(E - E_i) - S_2(E))}$$

Sviluppando l'esponente in serie di Taylor:

$$\frac{\Gamma_2(E - E_i)}{\Gamma_2(E)} = e^{\frac{1}{k} \frac{\partial S_2}{\partial E} \big|_E E_i + \frac{1}{2k} \frac{\partial^2 S_2}{\partial E^2} \big|_E E_i^2 + \dots} = e^{-\frac{1}{k} \frac{1}{T} E_i + \frac{1}{2k} \left(\frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T} \right) E_i^2 + \dots}$$

Ora, poiché come già visto la capacità termica a volume costante di un corpo è $C_V = \frac{\partial T}{\partial E}$:

$$\frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T} = -T^{-2} \frac{\partial T}{\partial E} = -\frac{1}{T^2} C_V \Rightarrow \frac{\Gamma_2(E - E_i)}{\Gamma_2(E)} = e^{-\frac{E_i}{kT} - \frac{1}{2kT^2} C_V E_i^2 + \dots}$$

con C_V capacità termica del termostato. Ma questa come avevamo già evidenziato è infinita, e pertanto possiamo trascurare il relativo termine nell'esponentiale (così come quelli di ordine superiore, per lo stesso motivo). Dunque:

$$\frac{\Gamma_2(E - E_i)}{\Gamma_2(E)} = e^{-\frac{E_i}{kT}} \Rightarrow P = \frac{\Gamma_1(E_i) e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_{j=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_j) e^{-\frac{E_j}{kT}}}$$

Notiamo innanzitutto che l'espressione di questa probabilità è del tutto indipendente dalle caratteristiche del serbatoio, fatta eccezione per la sua temperatura T : ciò significa che i risultati che troveremo non dipendono dal serbatoio, la cui unica funzione risulta, appunto, quello di mantenere il sistema a temperatura T costante. Nel limite in cui $E \rightarrow \infty$ (ricordiamoci che il serbatoio è molto più grande del sistema 1), vogliamo tradurre quest'espressione nel continuo⁴. Si avrà dunque:

$$P = \frac{\frac{1}{h^{3N}N!} \int_{E_i \leq H \leq E_i + \Delta} e^{-\beta H} dq dp}{\frac{1}{h^{3N}N!} \int e^{-\beta H} dq dp}$$

Ove abbiamo posto $\beta = 1/kT$, e H è l'hamiltoniana del sistema. Risulta pertanto:

$$\rho_{\text{can}}(q, p) = e^{-\beta H(q, p)}$$

Teniamo quindi a mente che il valor medio sull'ensemble canonico di una generica quantità $b(q, p)$ è:

$$\langle b(q, p) \rangle = \frac{\frac{1}{h^{3N}N!} \int e^{-\beta H(q, p)} b(q, p) dq dp}{\frac{1}{h^{3N}N!} \int e^{-\beta H(q, p)} dq dp}$$

4.3.3 La funzione di partizione

Possiamo adesso definire la *funzione di partizione*:

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N}N!} \int e^{-\beta H(q, p)} dq dp$$

Questo non è altro che il volume occupato nello spazio Γ dall'ensemble canonico: gioca dunque un ruolo del tutto analogo a quello che $\Gamma(E)$ giocava nel microcanonico. Sarà dunque dalla $Q_N(V, T)$ che ricaveremo la termodinamica dell'intero sistema.

Vogliamo ora mostrare che, posto:

$$Q_N(V, T) = e^{-\beta A(N, V, T)} \quad (4.7)$$

allora $A(T, V, N)$ è l'energia libera di Helmholtz.

Si avrà:

$$1 = \frac{e^{-\beta A(T, V, N)}}{Q_N(V, T)} = \frac{1}{h^{3N}N!} \int e^{-\beta [H(q, p) - A(T, V, N)]} dq dp \Rightarrow \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\frac{1}{h^{3N}N!} \int e^{-\beta [H(q, p) - A(T, V, N)]} dq dp \right] = 0$$

e dunque⁵:

$$\frac{1}{h^{3N}N!} \int e^{-\beta [H(q, p) - A(T, V, N)]} dq dp \left(-H(q, p) + A(T, V, N) + \beta \frac{\partial A}{\partial \beta} \right) = 0$$

ossia⁶:

$$0 = -\langle H \rangle + A - T \frac{\partial A}{\partial T} = -E + A - T \frac{\partial A}{\partial T}$$

⁴Infatti, se consideriamo lo spazio Γ del sistema 1, questo sarà suddiviso in "straterelli" definiti dalle condizioni:

$$E_i \leq H \leq E_i + \Delta$$

e dunque $\Gamma_1(E_i)$ è il volume, opportunamente adimensionalizzato, di ognuna di queste "shell": si tratta, insomma, della discretizzazione di un integrale (teniamo conto anche del fatto che è implicitamente assunto $\Delta \ll E$).

⁵Nota: dalla (4.7) segue che il valor medio di una grandezza $b(q, p)$ si può esprimere anche come:

$$\langle b(q, p) \rangle = \frac{1}{h^{3N}N!} \int e^{-\beta [H(q, p) - A(T, V, N)]} b(q, p) dq dp$$

⁶Notare che:

$$\beta \frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{1}{kT} \frac{\partial}{\partial \frac{1}{kT}} = -T \frac{\partial}{\partial T}$$

ove $\langle H \rangle$ è appunto l'energia interna del sistema.
Definendo dunque l'entropia canonica come:

$$S(A, V, N) = -\frac{\partial A}{\partial T}$$

si ottiene:

$$A = E - TS$$

che era proprio quello che volevamo dimostrare.

4.3.4 Fluttuazioni di energia

Ci chiediamo ora se i due ensembles microcanonico e canonico siano effettivamente equivalenti, nel senso che descrivono situazioni fisiche equivalenti. La scelta di quale ensemble usare per descrivere un sistema, infatti, è fondamentalmente una scelta di comodo, e dunque le caratteristiche termodinamiche di un sistema non devono dipendere dal tipo di ensemble che abbiamo usato per studiarlo.

Detto in altre parole, vogliamo verificare che, ad esempio, le energie, le temperature, le entropie ecc. che abbiamo trovato nei due ensembles siano effettivamente le stesse.

Cominciamo dunque calcolando la fluttuazione dell'energia del sistema attorno al valor medio nell'ensemble canonico.

L'energia media sarà:

$$\langle H \rangle = \frac{\int H e^{-\beta H} dq dp}{\int e^{-\beta H} dq dp} = \int H e^{-\beta(H-A)} dq dp$$

Pertanto:

$$\int (E - H) e^{-\beta(H-A)} dq dp = 0$$

Derivando rispetto a β ad ambo i membri:

CONTO DA INSERIRE

Dunque:

$$-\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta} = \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle$$

ove il secondo membro è il quadrato della fluttuazione di H attorno al suo valor medio.

Chiamiamo dunque:

$$\mathcal{F} = \frac{\sqrt{\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle}}{\langle H \rangle} = \frac{1}{\langle H \rangle} \sqrt{-\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta}}$$

la fluttuazione percentuale dell'energia attorno al proprio valor medio. Poiché:

$$-\frac{\partial \langle H \rangle}{\partial \beta} = -k \frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}} \langle H \rangle = kT^2 \frac{\partial \langle H \rangle}{\partial T} = kT^2 C_V$$

allora:

$$\mathcal{F} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{\langle H \rangle}$$

Per un sistema macroscopico $\langle H \rangle \propto N$ e $C_V \propto N$, e dunque:

$$\mathcal{F} \propto \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Pertanto, nel limite termodinamico $N \rightarrow \infty$ la fluttuazione percentuale dell'energia attorno al valor medio si annulla. Ciò significa che sebbene l'ensemble canonico contenga sistemi con in linea di principio tutte le energie possibili (la fluttuazione di H in generale non è nulla, e non è trascurabile per piccoli N), nel limite termodinamico tutti i sistemi dell'ensemble hanno la stessa energia.

DA INSERIRE ULTIMA PARTE SU EQUIVALENZA DI TEMPERATURA E ENTROPIA

4.3.5 Il gas ideale canonico

In analogia a quanto fatto nel microcanonico, trattiamo ora il gas ideale nel canonico. Poiché gli ensembles microcanonico e canonico sono equivalenti, ritroveremo gli stessi risultati trovati in 4.2.4.

L'hamiltoniana del gas sarà:

$$H(q, p) = \frac{1}{2m} \sum_i p_i^2 + \sum_i \Phi(q_i)$$

ove Φ è il potenziale di confinamento:

$$\Phi(q_i) = \begin{cases} +\infty & q_i \notin V \\ 0 & q_i \in V \end{cases}$$

La funzione di partizione sarà dunque:

$$Q_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta H(q, p)} dq dp = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\frac{1}{2mkT} \sum_i p_i^2} e^{-\frac{1}{kT} \sum_i \Phi(q_i)} dq dp$$

Tenendo a mente che:

$$\int e^{-\beta \Phi(q_i)} d^3 q_i = V$$

allora:

$$\begin{aligned} Q_N &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int \prod_{i=1}^{3N} e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dp \int \prod_{i=1}^{3N} e^{-\frac{\Phi(q_i)}{kT}} dq = \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^{3N} \left(\int e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dp \int e^{-\frac{\Phi(q_i)}{kT}} dq \right) = \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \prod_{i=1}^{3N} \left(V \int e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dp \right) = \frac{V^N}{N!} \left[\frac{1}{h} \int e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dp \right]^{3N} \end{aligned}$$

Il termine fra parentesi quadre è l'inverso della cosiddetta *lunghezza d'onda termica*, indicata con Λ :

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{h} \int e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dp = \frac{1}{h} \sqrt{2\pi mkT} \Rightarrow \Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mkT}}$$

Dunque:

$$Q_N = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \Rightarrow e^{-\beta A} = Q_N = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \Rightarrow A = -kT \ln \left(\frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \right)$$

Sfruttando la relazione di Stirling, l'energia libera di Helmholtz si può riscrivere come:

$$A = -kNT \ln \left(\frac{V}{N \Lambda^3} \right) - kNT$$

Pertanto, ad esempio:

$$P = -\frac{\partial A}{\partial V} = \frac{kNT}{V} \Rightarrow PV = kNT$$

Notiamo ora che per l'espressione della funzione di partizione:

$$Q_N = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta H(q, p)} dq dp$$

si può porre:

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q_N$$

Infatti:

$$-\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q_N = -\frac{\frac{\partial Q_N}{\partial \beta}}{\frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta H(q, p)} dq dp} = -\frac{\frac{1}{h^{3N} N!} \int (-H) e^{-\beta H(q, p)} dq dp}{\frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta H(q, p)} dq dp} = \frac{\frac{1}{h^{3N} N!} \int H e^{-\beta H(q, p)} dq dp}{\frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta H(q, p)} dq dp} = \langle H \rangle$$

Dunque:

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \right) = \frac{3}{2} N \frac{1}{\beta} \Rightarrow E = \frac{3}{2} N kT$$

4.3.6 Il teorema di equipartizione

Un risultato facilmente dimostrabile nel canonico è il *teorema di equipartizione dell'energia*. Supponiamo di avere l'hamiltoniana di un sistema, e di poterla scrivere nel modo seguente:

$$H(q, p) = \bar{H}(q_0, p_0) + A \left\{ \begin{array}{l} q_1^2 \\ p_1^2 \end{array} \right.$$

ove la parentesi graffa sta a significare che A può moltiplicare o q_1^2 o p_1^2 . Ciò significa che H è funzione di tutte le q e le p , e c'è una certa q_1 o p_1 che ha la proprietà di comparire in un termine quadratico, e solo in quello ((q_0, p_0) rappresenta l'insieme di tutte le q e le p esclusa q_1 o p_1), e q_1 o p_1 può variare da $-\infty$ a $+\infty$. Ci chiediamo dunque: alla temperatura T nell'ensemble canonico quanto valgono $\langle Aq_1^2 \rangle$ o $\langle Ap_1^2 \rangle$? Si avrà:

$$\langle Aq_1^2 \rangle = \frac{\int \int e^{-\beta \bar{H}(q_0, p_0)} dq_0 dp_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta Aq_1^2} Aq_1^2 dq_1}{\int \int e^{-\beta \bar{H}(q_0, p_0)} dq_0 dp_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta Aq_1^2} dq_1} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta Aq_1^2} Aq_1^2 dq_1}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta Aq_1^2} dq_1} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sqrt{\frac{\pi}{\beta A}} = \frac{1}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{1}{2} kT$$

e analogamente per $\langle Ap_1^2 \rangle$.

Pertanto, ogniqualvolta nell'hamiltoniana di un sistema compare un termine quadratico in una q o una p , $\langle Aq_1^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$ oppure $\langle Ap_1^2 \rangle = \frac{1}{2} kT$. Prendiamo come esempio l'hamiltoniana di un gas ideale:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$$

In questo caso, dunque, H è composta interamente di termini quadratici nelle p_i , e pertanto $\langle p_i^2/2m \rangle = \langle E_{x^i} \rangle = \frac{1}{2} kT$, ove E_i è l'energia media nella direzione x^i .

4.4 L'ensemble grancanonico

Consideriamo ora un nuovo tipo di ensemble. La situazione è del tutto analoga a quella di figura 4.3.2, nel senso che abbiamo ancora un sistema in contatto con un serbatoio termico; tuttavia, stavolta supporremo che il serbatoio possa scambiare anche particelle col sistema.

Possiamo dunque considerare l'ensemble canonico fra il sistema 1+2 e un altro serbatoio che è in contatto con tutto il sistema 1+2. Chiamiamo N il numero di particelle totali e N_1 quello di particelle all'interno di 1.

Seguiremo esattamente la stessa linea guida di prima: determineremo la nuova densità di ensemble e poi cercheremo di stabilire un "ponte" con la termodinamica.

4.4.1 La densità grancanonica

Supponiamo, come al solito, che l'eventuale interazione fra i sistemi 1 e 2 sia trascurabile (sono entrambi sistemi macroscopici). L'hamiltoniana totale si può dunque scrivere come:

$$H(q, p) = H_1(q_1, p_1) + H_2(q_2, p_2)$$

Come possiamo scrivere la funzione di partizione del sistema totale (noi siamo infatti abituati a "maneggiarla" solo con N fissato)?

Dobbiamo fondamentalmente calcolare il volume nello spazio delle fasi occupato dal sistema 1+2 quando nel sistema 1 sono presenti N_1 particelle. Questo volume, per un generico valore di N_1 , sarà:

$$\binom{N}{N_1} \int e^{-\beta H_1(q_1, p_1; N)} dq_1 dp_1 \int e^{-\beta H_2(q_2, p_2; N-N_1)} dq_2 dp_2$$

ove $\binom{N}{N_1}$ è il numero di modi con i quali si può riempire il sistema 1 con N_1 delle N particelle totali.

In generale, però, N_1 potrà variare da 0 a N (il sottosistema potrà essere completamente vuoto o completamente riempito con tutte le particelle del sistema). Dunque:

$$\mathcal{Q}_N(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \sum_{N_1=0}^N \binom{N}{N_1} \int e^{-\beta H_1(q_1, p_1; N)} dq_1 dp_1 \cdot$$

$$\cdot \int e^{-\beta H_2(q_2, p_2; N-N_1)} dq_2 dp_2$$

Notiamo una cosa molto importante: il fattore $1/h^{3N} N!$ è dovuto al conteggio corretto di Boltzmann, che sostanzialmente si basa sull'indistinguibilità delle particelle a livello statistico. Dopo di esso, invece, abbiamo ragionato come se le particelle fossero distinguibili: ciò è dovuto al fatto, come avevamo già detto, che consideriamo le particelle come distinguibili *tranne* nel caso del conteggio degli stati.

Riscriviamo la funzione di partizione come:

$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &= \sum_{N_1=0}^N \int \frac{e^{-\beta H_1(q_1, p_1; N_1)}}{h^{3N_1} N_1!} dq_1 dp_1 \int \frac{e^{-\beta H_2(q_2, p_2; N-N_1)}}{h^{3(N-N_1)} (N-N_1)!} dq_2 dp_2 \\ \Rightarrow Q_N(V, T) &= \sum_{N_1=0}^N Q_{N_1}(V_1, T) Q_{N-N_1}(V-V_1, T) \end{aligned}$$

Pertanto:

$$\sum_{N_1=0}^N \int \frac{e^{-\beta H_1(q_1, p_1; N_1)}}{h^{3N_1} N_1!} dq_1 dp_1 \frac{Q_{N-N_1}(V-V_1, T)}{Q_N(V_1, T)} = 1 \quad (4.8)$$

La densità grancanonica $\rho_{\text{gran}}(q_1, p_1; N_1)$, tuttavia, dovrà essere tale che, integrata nello spazio delle fasi restituisca la probabilità che il sistema 1 abbia N_1 particelle; sommando quindi questi integrali con N_1 che varia da 0 a N dobbiamo ottenere 1 (abbiamo “coperto” tutte le possibili configurazioni). Dunque:

$$\sum_{N_1=0}^N \int \rho_{\text{gran}}(q_1, p_1; N_1) dq_1 dp_1 = 1$$

Confrontandola con la (4.8) si dovrà avere:

$$\rho_{\text{gran}}(q_1, p_1; N_1) = \frac{1}{h^{3N_1} N_1!} e^{-\beta H_1(q_1, p_1; N_1)} \frac{Q_{N-N_1}(V-V_1, T)}{Q_N(V_1, T)}$$

Ci resta dunque da valutare il limite termodinamico di quest'espressione; in particolare, dobbiamo valutare:

$$\lim_{N, V \rightarrow \infty} \frac{Q_{N-N_1}(V-V_1, T)}{Q_N(V_1, T)}$$

Si ha:

$$\frac{Q_{N-N_1}(V-V_1, T)}{Q_N(V_1, T)} = e^{-\beta[A(N-N_1, V-V_1, T) - A(N, V, T)]}$$

Sviluppando in serie di Taylor l'esponente:

$$A(N-N_1, V-V_1, T) - A(N, V, T) = -\frac{\partial A}{\partial N} N_1 - \frac{\partial A}{\partial V} V_1 + \dots$$

e dunque:

$$\frac{Q_{N-N_1}(V-V_1, T)}{Q_N(V_1, T)} = e^{\beta \frac{\partial A}{\partial N} N_1 + \beta \frac{\partial A}{\partial V} V_1}$$

ove A è l'energia libera di Helmholtz. Si pone:

$$\frac{\partial A}{\partial N} = \mu \quad \frac{\partial A}{\partial V} = P$$

ove μ è il *potenziale chimico*; si tratta di un parametro analogo nel grancanonico alla temperatura del canonico: all'equilibrio μ dev'essere lo stesso in tutti i possibili sottosistemi, ossia è il parametro che governa l'equilibrio fra le varie parti del sistema complessivo. Si dice anche che il potenziale chimico regola l'equilibrio diffusivo del sistema

Dunque:

$$\frac{Q_{N-N_1}(V-V_1, T)}{Q_N(V_1, T)} = e^{\beta \mu N_1 - \beta P V_1}$$

e rinominando $(q_1, p_1; N_1)$ con $(q, p; N)$ (possiamo “dimenticarci” del serbatoio e considerare solo il sistema 1):

$$\rho_{\text{gran}}(q, p; N) = \frac{1}{h^{3N} N!} e^{-\beta H(q, p; N)} e^{\beta \mu N} e^{-\beta P V}$$

4.4.2 Termodinamica e ensemble grancanonico

Per comodità poniamo $z = e^{\beta\mu}$, detta *fugacità* (la consideriamo come variabile indipendente da β). Si avrà allora, per le proprietà di normalizzazione della ρ_{gran} :

$$\sum_N z^N Q_N(V, T) e^{-\beta PV} = 1 \quad \Rightarrow \quad \sum_N z^N Q_N(V, T) = e^{\beta PV}$$

Definiamo quindi la *funzione di partizione grancanonica*:

$$\mathcal{Z}(z, V, T) = \sum_N z^N Q_N(V, T) = e^{\beta PV}$$

Proviamo dunque a calcolare $\langle H \rangle$:

$$\langle H \rangle = \sum_N \frac{z^N}{h^{3N} N!} \int e^{-\beta H(q, p; N)} H(q, p; N) e^{-\beta PV} dq dp$$

Poiché $\sum_N z^N Q_N(V, T) = e^{\beta PV}$ si può scrivere:

$$\langle H \rangle = \frac{\sum_N z^N \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} Q_N(V, T) \right)}{\sum_N z^N Q_N(V, T)} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}(z, V, T)$$

Inoltre:

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z}(z, V, T)$$

Infatti:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle &= \sum_N \frac{z^N}{h^{3N} N!} \int N e^{-\beta H(q, p; N)} e^{-\beta PV} dq dp = \left(\sum_N N z^N Q_N(V, T) \right) e^{-\beta PV} = \frac{\sum_N N z^N Q_N(V, T)}{\sum_N z^N Q_N(V, T)} = \\ &= \frac{z \frac{\partial}{\partial z} (\sum_N z^N Q_N(V, T))}{\sum_N z^N Q_N(V, T)} = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z}(z, V, T) \end{aligned}$$

Ora, poiché:

$$\ln \mathcal{Z} = \beta PV \quad z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z}(z, V, T) = \beta PV \langle N \rangle$$

possiamo risolvere l'equazione per z , determinando $z(V, T, \langle N \rangle)$, e inserirla in $\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z}(z, V, T)$. In questo modo si determina l'equazione di stato del sistema, ossia quell'equazione che esprime P in funzione di N , V e T .

4.4.3 Il potenziale chimico

Ci chiediamo ora: che significato ha il potenziale chimico? A quale grandezza termodinamica corrisponde? Poiché nel canonico A è una quantità estensiva:

$$\begin{aligned} \lambda A(N, V, T) &= A(\lambda N, \lambda V, T) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial}{\partial \lambda} \lambda A(N, V, T)|_{\lambda=1} = \frac{\partial}{\partial \lambda} A(\lambda N, \lambda V, T)|_{\lambda=1} \quad \Rightarrow \\ &\Rightarrow \quad A(N, V, T) = \frac{\partial A}{\partial N} N + \frac{\partial A}{\partial V} V = \mu N - PV \quad \Rightarrow \quad \mu N = A + PV \end{aligned}$$

La grandezza $G = A + PV$ è detta *potenziale di Gibbs*, ed è importante nelle situazioni in cui si considerano sistemi termostati e a pressione costante.

Sappiamo che in un sistema a temperatura costante si ha $W \leq -\Delta A$, e se il sistema è meccanicamente isolato allora $\Delta A \leq 0$. Se invece P è costante, allora $W = P\Delta V$, e dunque:

$$P\Delta V \leq -\Delta A \Rightarrow \Delta A + P\Delta V = \Delta G \leq 0$$

Abbiamo trovato per la G , dunque, una condizione di minimo analoga a quella della A , ma più adatta a situazioni sperimentali “ordinarie” (in un laboratorio T e P sono costanti).

Pertanto:

$$G = \mu N$$

e il potenziale di Gibbs può essere espresso come funzione di P , N e T :

$$\frac{\partial A}{\partial V} = -P \Rightarrow V = V(N, P, T) \Rightarrow G(N, P, T) = A(N, V(N, P, T), T) + PV(N, P, T)$$

Dunque:

$$\frac{\partial G}{\partial P} = \frac{\partial A}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial P} + V + P \frac{\partial V}{\partial P} = -P \frac{\partial V}{\partial P} + V + P \frac{\partial V}{\partial P} = V(N, P, T)$$

4.4.4 Il gas ideale grancanonico

Verifichiamo che, nel caso di un gas perfetto, otteniamo relazioni note.

Possiamo scrivere:

$$\mathcal{Z}(z, V, T) = \sum_{N=0}^{+\infty} z^N \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} = e^{\frac{zV}{\Lambda^3}}$$

Dunque:

$$\begin{cases} \frac{PV}{kT} = \ln \mathcal{Z} = \frac{zV}{\Lambda^3} \\ \langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z} = \frac{zV}{\Lambda^3} \end{cases} \Rightarrow \frac{PV}{kT} = \langle N \rangle \Rightarrow PV = \langle N \rangle kT$$

Inoltre:

$$\langle H \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}(z, V, T) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{zV}{\Lambda^3} = -\left(-\frac{3}{2}\right) \frac{zV}{\Lambda^3} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT$$

4.4.5 Fluttuazioni nel grancanonico ed equivalenza col canonico

Sappiamo che:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{+\infty} e^{\beta \mu N - \beta A(N, V, T)}$$

Chiamiamo \bar{N} il termine della somma che massimizza il sommando; allora:

$$\beta \mu - \beta \frac{\partial}{\partial N} A(\bar{N}, V, T) = 0 \Rightarrow \mu = \frac{\partial}{\partial N} A(\bar{N}, V, T)$$

e dunque \bar{N} è tale da rendere μ identico al potenziale chimico canonico.

Ci aspettiamo, poi, che nel limite termodinamico la somma possa essere “rimpiazzata”, modulo correzioni logaritmiche, dal termine massimo (avevamo già visto questo ragionamento), dunque:

$$\mathcal{Z} \approx e^{\beta \mu \bar{N} - \beta A(\bar{N}, V, T)}$$

Il problema è che la somma che definisce \mathcal{Z} è infinita. In realtà, però, ciò accade solo per un gas ideale; in caso contrario, se il potenziale d’interazione fra gli atomi ha una parte di sfera dura, fissato il volume V del sistema allora il numero massimo di particelle N_{\max} che possono stare nel volume è finito e ben determinato, e proporzionale a V . In questo caso, dunque, rimpiazzare la somma col suo termine massimo è sensato. Inoltre vale:

$$\beta \mu \bar{N} - \beta A(\bar{N}, V, T) = \beta (\mu \bar{N} - A(\bar{N}, V, T)) = \beta PV = \frac{PV}{kT}$$

che è proprio ciò che accade nel grancanonico.

In realtà, però, in natura i sistemi fisici possono andare incontro a transizioni di fase: supponendo ad esempio di essere nella transizione liquido-vapore, il valore massimo della somma non sarà più molto piccolo, ma si troverà all'interno di un range di valori. Anche in questo caso, però, si dimostra (noi non lo facciamo) che canonico e grancanonico sono equivalenti (ossia le isoterme che si determinano nel canonico e nel grancanonico coincidono).

4.4.6 Gas sottoposto a potenziali specifici

Possiamo ora immaginare situazioni un po' più complicate e realistiche. Ad esempio, possiamo immaginare del gas soggetto al potenziale gravitazionale.

La situazione è la seguente:

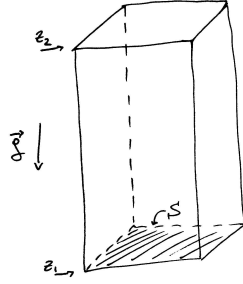


Figura 4.5: Gas sottoposto a potenziale gravitazionale

$$V = S(z_2 - z_1) \quad H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} + mgz_i + \Phi_V(q_i) \right]$$

ove abbiamo indicato la posizione di una particella con $r_i = (x_i, y_i, z_i)$.

Facciamo ora una descrizione grancanonica del sistema.

La funzione di partizione sarà:

$$Q_N(z_1, z_2, S, T) = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \left[\int_S dx dy \int_{z_1}^{z_2} e^{-\beta mgz} dz \right]^N = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \left[S \frac{e^{-\beta mgz_1} - e^{-\beta mgz_2}}{\beta mg} \right]^N$$

Determiniamo ora le pressioni $P_1 = P(z_1)$ e $P_2 = P(z_2)$ sulle due basi del volume. Poiché si ha:

$$z_1 \rightarrow z_1 + dz \Rightarrow V \rightarrow V - Sdz \Rightarrow dV = -Sdz$$

allora:

$$P_1 = -\frac{\partial A}{\partial V} = \frac{\partial A}{S \partial z_1} = \frac{\partial}{\partial z_1} kT \ln Q_N = \frac{kTN}{S} \frac{e^{-\beta mgz_1}}{e^{-\beta mgz_1} - e^{-\beta mgz_2}} \beta mg \Rightarrow P_1 = \frac{Nmg}{S} \frac{1}{1 - e^{-\beta mg(z_2 - z_1)}}$$

Per quanto riguarda P_2 , invece, poiché stavolta $dV = Sdz$:

$$P_2 = \beta mg \frac{kTN}{S} \frac{e^{-\beta mgz_2}}{e^{-\beta mgz_1} - e^{-\beta mgz_2}} \Rightarrow P_2 = \frac{Nmg}{S} \frac{e^{-\beta mg(z_2 - z_1)}}{1 - e^{-\beta mg(z_2 - z_1)}}$$

Nel limite $g \rightarrow 0$:

$$P_2 = \frac{NkT}{S(z_2 - z_1)} = \frac{NkT}{V} \quad P_1 = \frac{NkT}{S(z_2 - z_1)} = \frac{NkT}{V}$$

Sulle facce laterali, poi, la pressione varierà con continuità fra P_1 e P_2 . Possiamo ad esempio calcolare la pressione media che si esercita su di esse derivando $\ln Q_N$ rispetto a $dV = dS(z_2 - z_1)$ (si tiene l'altezza fissa e si varia S).

Consideriamo ora un'altra situazione: un volume V contenente gas ideale è suddiviso in due volumi, V_1 e V_2 , fra i quali le particelle possono passare, e in V_2 è presente un potenziale $\varphi > 0$ (mentre in V_1 si ha $\varphi = 0$). La situazione è dunque la seguente:

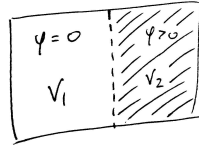


Figura 4.6: Gas sottoposto a potenziale finito in un sottovolume

L'hamiltoniana del sistema è:

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + \Phi_V(q_i) \right) + \varphi \sum_i \chi_{V_2}(q_i)$$

ove $\chi_{V_2}(q_i)$ è la funzione caratteristica di V_2 . Dunque:

$$Q_N = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \left[\int_V e^{-\beta \varphi(q)} dq \right]^N = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} [V_1 + V_2 e^{-\beta \varphi}]^N$$

Pertanto:

$$P_1 = - \frac{\partial}{\partial V_1} kT \ln Q_N = kTN \frac{1}{V_1 + V_2 e^{-\beta \varphi}}$$

$$P_2 = - \frac{\partial}{\partial V_2} kT \ln Q_N = kTN \frac{e^{-\beta \varphi}}{V_1 + V_2 e^{-\beta \varphi}}$$

Ci chiediamo quindi come si ripartiscano le particelle fra V_1 e V_2 . In sostanza, quanto valgono $\langle N_1 \rangle$ e $\langle N_2 \rangle$? Vogliamo determinarlo per verificare che in V_1 valga l'equazione di stato di un gas ideale.

Esercizi

Esercizio: Consideriamo un gas biatomico, di hamiltoniana:

$$H = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} + \frac{\alpha}{2} (q_2 - q_1)^2 + \Phi \left(\frac{q_1 + q_2}{2} \right)$$

ove Φ è un potenziale di confinamento che supponiamo agire solo sul centro di massa delle particelle, ed è infinito quando questo si trova fuori dal volume V del sistema, nullo altrimenti. Determinare P , $\langle H \rangle$ e l'elongazione media di ogni molecola.

Soluzione: La funzione di partizione del sistema è:

$$Q_N = \frac{1}{h^{6N} N! 2^N} \left[\int e^{-\beta H} dp_1 dp_2 dq_1 dq_2 \right]^N$$

ove il termine $N! 2^N$ è dovuto al fatto che permutando i due atomi all'interno di una stessa molecola il sistema sostanzialmente non cambia (cosa non vera se si permutano atomi appartenenti a molecole diverse).

Per calcolare Q_N usiamo le coordinate relative:

$$p_{\text{cdm}} = p_1 + p_2 \quad q_{\text{cdm}} = \frac{q_1 + q_2}{2} \quad p_r = \frac{p_2 - p_1}{2} \quad q_r = q_2 - q_1$$

Dunque (lo jacobiano di questa trasformazione è 1):

$$Q_N = \frac{1}{h^{6N} N! 2^N} \left[\int e^{-\beta \frac{p_{\text{cdm}}^2}{4m}} dp_{\text{cdm}} \int e^{-\beta \frac{p_r^2}{m}} dp_r \int e^{\beta \Phi(q_{\text{cdm}})} dq_{\text{cdm}} \int e^{-\beta \frac{\alpha}{2} q_r^2} dq_r \right]^N = \frac{1}{\Lambda_{\text{cdm}}^{3N}} \frac{1}{\Lambda_r^{3N}} \frac{1}{N! 2^N} V^N \left(\frac{2\pi}{\beta \alpha} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

Dunque:

$$P = kT \frac{\partial}{\partial V} \ln Q_N = \frac{kTN}{V}$$

$$\langle H \rangle = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q_N = \frac{9}{2} kTN$$

Per quanto riguarda l'elongazione media di ogni molecola, la si può determinare in due modi.

Il primo consiste nel considerare una molecola e calcolare il suo q_r^2 medio:

$$\begin{aligned}\langle q_r^2 \rangle &= \frac{\int e^{-\beta \frac{p_{\text{cdm}}^2}{4m}} dp_{\text{cdm}} \int e^{-\beta \frac{p_r^2}{m}} dp_r \int e^{\beta \Phi(q_{\text{cdm}})} dq_{\text{cdm}} \int e^{-\beta \frac{\alpha}{2} q_r^2} q_r^2 dq_r}{\int e^{-\beta \frac{p_{\text{cdm}}^2}{4m}} dp_{\text{cdm}} \int e^{-\beta \frac{p_r^2}{m}} dp_r \int e^{\beta \Phi(q_{\text{cdm}})} dq_{\text{cdm}} \int e^{-\beta \frac{\alpha}{2} q_r^2} dq_r} = \frac{\int e^{-\beta \frac{\alpha}{2} q_r^2} q_r^2 dq_r}{\int e^{-\beta \frac{\alpha}{2} q_r^2} dq_r} = \\ &= -\frac{\partial}{\partial \left(\frac{\beta \alpha}{2}\right)} \ln \left(\int e^{-\beta \frac{\alpha}{2} q_r^2} q_r^2 dq_r \right) = -\frac{\partial}{\partial \left(\frac{\beta \alpha}{2}\right)} \ln \left(\frac{2\pi}{\beta \alpha} \right)^{\frac{3}{2}}\end{aligned}$$

Altrimenti, si può effettuare lo steso procedimento sull'intera funzione di partizione, salvo dividere poi il risultato per N (in questo modo calcoliamo infatti l'elongazione media complessiva di tutte le N molecole).

Capitolo 5

La meccanica statistica quantistica

Vogliamo ora ripercorrere lo stesso iter della meccanica statistica classica, ma in ambito quantistico. In particolare, ciò che dobbiamo fare è capire come ridefinire il concetto di ensemble in meccanica quantistica e stabilire un collegamento con la termodinamica.

La meccanica statistica quantistica, inoltre, risolve anche molte problematiche che abbiamo lasciate aperte nella meccanica statistica classica, come la questione del conteggio degli stati.

5.1 Introduzione

Consideriamo un sistema fisico (quantistico) completamente isolato composto da N particelle. Allora, in ogni istante di tempo la funzione d'onda Ψ del sistema può essere decomposta nella base ortonormale $\{\varphi_n\}$ costituita dagli autostati φ_n dell'hamiltoniano (nota: ogni φ_n è funzione d'onda di tutte le particelle del sistema), dunque tali che $H\varphi_n = E_n\varphi_n$. Pertanto, indicando con \vec{X} le coordinate complessive di tutte le particelle del sistema:

$$\Psi(\vec{X}, t) = \sum_n c_n(t) \varphi_n(\vec{X}, t) \quad (5.1)$$

ove c_n è un numero complesso in generale dipendente dal tempo. Inoltre, $|c_n|^2$ (talvolta detta *ampiezza di probabilità*) è la probabilità che una misura sul sistema lo trovi essere nello stato φ_n .

In realtà in meccanica statistica si ha sempre a che fare con sistemi che interagiscono con l'ambiente esterno: pertanto, se S è il sistema che vogliamo studiare, sarà il sistema complessivo composto da S e dall'ambiente esterno ad essere completamente isolato.



Figura 5.1: Sistema considerato

Se dunque chiamiamo q le coordinate di S e Q quelle dell'ambiente esterno, la funzione d'onda Ψ del sistema complessivo sarà funzione di entrambe. Se poi $\{\varphi_n\}$ è una base ortonormale composta da autostati dell'hamiltoniana di S , Ψ sarà ancora data dalla (5.1), ma c_n va interpretata come funzione d'onda dell'ambiente esterno. Pertanto:

$$\Psi(q, Q, t) = \sum_n c_n(Q, t) \varphi_n(q, t)$$

e inoltre:

$$||\Psi||^2 = \int |\Psi(q, Q, t)|^2 dq dQ$$

è indipendente dal tempo.

Per poter ridefinire il concetto di ensemble in meccanica statistica quantistica, abbiamo bisogno di considerare grandezze osservabili e di sapere come calcolare i loro valori di aspettazione.

Come noto, in meccanica quantistica a ogni osservabile del sistema S è associato un operatore che agisce su

uno spazio di Hilbert associato al sistema stesso. Se dunque O è un'osservabile, detto O anche il suo operatore associato allora il valor medio di un gran numero di misure di O è, istante per istante¹:

$$\frac{\langle \Psi | O | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\sum_{n,m} (c_n, c_m) (\varphi_n, O \varphi_m)}{\sum_n (c_n, c_n) (\varphi_n, \varphi_n)} = \frac{\sum_{n,m} (c_n, c_m) (\varphi_n, O \varphi_m)}{\sum_n (c_n, c_n)} \quad (5.2)$$

ove:

$$(c_n, c_m) = \int c_n^*(Q, t) c_m(Q, t) dQ$$

In linea di principio, i (c_n, c_m) possono variare nel tempo; al contrario, i (c_n, c_n) sono indipendenti dal tempo (**SPECIFICARE BENE PERCHÉ**).

L'idea fondamentale per ridefinire la media di ensemble in ambito quantistico è la seguente: sappiamo che il sistema, dopo un po' di tempo, si assesterà in uno stato d'equilibrio; in esso i coefficienti c_n, c_m dipenderanno dal tempo, ma se l'osservabile che stiamo considerando è "sensata", attendendo abbastanza a lungo la media dei prodotti scalari (c_n, c_m) assumerà valori ben definiti.

Pertanto, il valore di aspettazione di O è:

$$\langle O \rangle = \frac{\overline{\langle \Psi | O | \Psi \rangle}}{\overline{\langle \Psi | \Psi \rangle}} = \frac{\sum_{n,m} \overline{(c_n, c_m)} (\varphi_n, O \varphi_m)}{\sum_n \overline{(c_n, c_n)}} \quad (5.3)$$

ove \bar{x} indica la media temporale di x , ossia:

$$\bar{x} = \frac{1}{T} \int_0^T x(t) dt$$

Un altro motivo per giustificare la validità della (5.3) risiede nel fatto che quando si misura un'osservabile non ne misuriamo il suo valore istantaneo, ma una sua media nel tempo, e questo perché i tempi caratteristici della dinamica del sistema sono molto più piccoli del tempo di risoluzione dell'apparato sperimentale.

Notiamo anche che, poiché (c_n, c_n) non dipende dal tempo, il denominatore della (5.3) è uguale a $\sum_n (c_n, c_n)$.

A seconda della situazione che si considera, dunque, il modo di determinare $\overline{(c_n, c_m)}$ cambierà; si tratta di una situazione analoga alla meccanica statistica classica, ove la densità di punti rappresentativi nello spazio delle fasi cambia a seconda della situazione fisica (o dell'ensemble) considerato.

5.2 Ensemble microcanonico

Consideriamo un sistema macroscopico che, sebbene non completamente isolato, interagisca così debolmente col mondo esterno da poter considerare la sua energia circa costante (come già illustrato, è il sistema complessivo, che comprende anche l'ambiente esterno, a essere completamente isolato). Sia N il numero di particelle del sistema, V il suo volume e H l'hamiltoniana. Supponiamo poi che l'energia del sistema (che può assumere solo valori quantizzati E_n) si trovi nell'intervallo $[E, E + \Delta]$ con $\Delta \ll E$ (è analogo a quando in meccanica statistica classica suddividiamo lo spazio delle fasi in "gusci" a energia costante).

Consideriamo poi anche una base $\{\varphi_n\}$ ortonormale costituita da autostati dell'hamiltoniana, e tale (come prima) che ogni φ_n sia funzione d'onda di tutto il sistema.

Allora, con questa scelta si formulano due postulati:

Postulato dell'equiprobabilità a priori:

$$\overline{(c_n, c_n)} = \begin{cases} 1 & \text{se } E \leq E_n \leq E + \Delta \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

Postulato delle fasi casuali (o aleatorie):

$$\overline{(c_n, c_m)} = 0 \quad \text{se } n \neq m$$

¹Denotiamo il prodotto scalare nello spazio di Hilbert in esame con (\cdot, \cdot) .

Con queste scelte, il valore di aspettazione $\langle O \rangle$ diventa:

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_{\tilde{n}} \overline{(c_n, c_m)} (\varphi_n, O \varphi_m)}{\sum_{\tilde{n}} \overline{(c_n, c_n)}} \quad (5.4)$$

ove $\sum_{\tilde{n}}$ indica che la somma è fatta sugli n che soddisfano la condizione $E \leq E_n \leq E + \Delta$.

Il denominatore di quest'espressione, però, è esattamente il numero di stati del sistema compresi nella shell $E \leq E_n \leq E + \Delta$, o in altre parole:

$$\sum_{E \leq E_n \leq E + \Delta} \overline{(c_n, c_n)} = \Gamma(E)$$

Pertanto, il collegamento fra ensemble microcanonico quantistico e termodinamica è dato definendo l'entropia del sistema come:

$$S = k \ln \Gamma(E)$$

che è una definizione identica a quella del caso classico, con la differenza che $\Gamma(E)$ va ora calcolato in ambito quantistico.

Da qui in poi tutti i successivi sviluppi sono identici alla meccanica statistica classica, e quindi non li ripetiamo. Notiamo però che stavolta la definizione di entropia non porta al paradosso di Gibbs perché il modo quantistico di contare gli stati è quello corretto (**SPIEGARE MEGLIO**).

Vogliamo ora cercare di capire meglio il significato di questi postulati.

Innanzitutto, l'assunzione che abbiamo fatto sui (c_n, c_m) ci ha portato a scrivere il valor medio di un'osservabile in un modo che non è tipico della meccanica quantistica. In particolare, si tratta del valor medio di O per un tipo di stato detto *misto*: nella (5.4) non sono presenti termini di interferenza nelle ampiezze di probabilità, nel senso che il valore di O nello stato n -esimo e la probabilità di questo valore dipendono solo dallo stato n -esimo, e non anche dagli altri stati (cosa che invece accade nella (5.3)). In altre parole, il postulato delle fasi aleatorie ci ha portato a valutare $\langle O \rangle$ come la media dei valori di aspettazione di O sui singoli stati φ_n .

Per vedere un altro motivo che giustifica la validità del postulato delle fasi aleatorie, consideriamo il sistema S strettamente isolato; l'evoluzione temporale della sua funzione d'onda sarà dunque:

$$\Psi = \sum_n c_n e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t} \varphi_n$$

e quindi:

$$\langle \Psi | O | \Psi \rangle = \sum_{n,m} c_n^* c_m e^{-i \frac{E_m - E_n}{\hbar} t} \langle \varphi_n | O | \varphi_m \rangle$$

In un sistema fisico, però, E_n può essere fortemente degenere. Se in un termine della somma si ha $m \neq n$, allora la sua media temporale è nulla; vorremmo che ciò accada anche quando $m \neq n$ ma $E_n = E_m$, ossia nel caso in cui gli stati m e n siano distinti ma abbiano la stessa energia: ciò accade solo postulando la casualità delle fasi.

Come altra conseguenza di questi postulati, possiamo effettivamente pensare la funzione d'onda Ψ del sistema come:

$$\Psi = \sum_n b_n \varphi_n$$

ove $b_n = |b_n| e^{i\Theta_n}$, con Θ_n numeri casuali, e:

$$|b_n|^2 = \begin{cases} 1 & \text{se } E \leq E_n \leq E + \Delta \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

Infatti, in questo modo il valore di aspettazione di O sarà proporzionale a:

$$\langle \Psi | O | \Psi \rangle = \sum_{n,m} e^{i(\Theta_m - \Theta_n)} \langle \varphi_n | O | \varphi_m \rangle$$

e poiché le fasi sono aleatorie, $e^{i(\Theta_m - \Theta_n)} = 0$ se $m \neq n$, e quindi:

$$\langle \Psi | O | \Psi \rangle = \sum_n \langle \varphi_n | O | \varphi_n \rangle$$

Il postulato delle fasi casuali, quindi, implica che lo stato di un sistema quantistico possa essere visto come una *sovrapposizione incoerente* di autostati, ossia una sovrapposizione di autostati con fasi diverse e casuali fra loro. Possiamo dunque vedere il sistema come membro di un insieme infinito di sistemi che non interferiscono gli uni con gli altri, e ognuno dei quali è un autostato di funzione d'onda φ_n . È questa la generalizzazione quanto-meccanica dell'ensemble microcanonico.

5.3 Sistemi di particelle identiche: fermioni e bosoni

5.3.1 Due particelle identiche; fermioni e bosoni

Cerchiamo di capire come sono fatte le funzioni d'onda relative ad autostati dell'energia.

Nel caso classico pensavamo le N particelle del sistema confinate in un volume V da un potenziale infinito subito fuori da esso. Anche in meccanica quantistica esistono delle situazioni analoghe: le buche infinite di potenziale. In particolare, se la buca è unidimensionale e va da $x = 0$ a $x = L$, si determina che gli autostati dell'hamiltoniana sono:

$$\psi_n(x) = \frac{2}{L} \sin\left(n \frac{\pi}{L} x\right) \quad \mathcal{E}_n = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} n^2$$

In tre dimensioni, invece, la buca è un cubo di lato L :

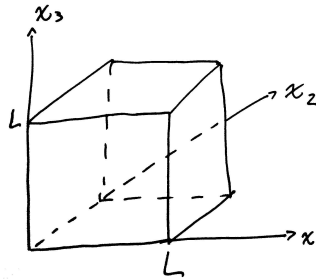


Figura 5.2: Buca tridimensionale cubica

In questo caso l'equazione di Schroedinger è:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial (x^1)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (x^2)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (x^3)^2} \right) + U(x^1) + U(x^2) + U(x^3) \right] \psi(x^1, x^2, x^3) = \mathcal{E} \psi(x^1, x^2, x^3)$$

Con U potenziale di confinamento, ossia $U(x^i) = 0$ per $0 \leq x^i \leq L$ e $U(x^i) = +\infty$ altrimenti.

Per determinare una soluzione di quest'equazione ricorriamo alla separazione delle variabili:

$$\psi(x^1, x^2, x^3) = \psi_1(x^1) \psi_2(x^2) \psi_3(x^3)$$

In questo modo l'equazione di Schroedinger diventa:

$$\frac{1}{\psi_1(x^1)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial (x^1)^2} + U(x^1) \right] \psi_1(x^1) + \frac{1}{\psi_2(x^2)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial (x^2)^2} + U(x^2) \right] \psi_2(x^2) + \frac{1}{\psi_3(x^3)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial (x^3)^2} + U(x^3) \right] \psi_3(x^3) = \mathcal{E}$$

Poiché \mathcal{E} è costante, dunque, ciascuno dei tre addendi è costante, ossia:

$$\frac{1}{\psi_i(x^i)} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial (x^i)^2} + U(x^i) \right] \psi_i(x^i) = \mathcal{E}_i \quad i = 1, 2, 3$$

con $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3$. Il problema è pertanto ricondotto alla situazione precedente: abbiamo “diviso” il problema tridimensionale in tre problemi unidimensionali. Pertanto:

$$\mathcal{E}_{\vec{n}} = \mathcal{E}_{n_x} + \mathcal{E}_{n_y} + \mathcal{E}_{n_z} \quad \vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$$

e n_x, n_y, n_z sono interi non nulli. Dunque:

$$\psi_{\vec{n}}(\vec{x}) = \left(\frac{2}{L} \right)^{3/2} \sin\left(n_x \frac{\pi}{L} x^1\right) \sin\left(n_y \frac{\pi}{L} x^2\right) \sin\left(n_z \frac{\pi}{L} x^3\right)$$

$$\mathcal{E}_{\vec{n}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Poniamo per brevità:

$$U(\vec{x}_1) = U(x_1^1) + U(x_1^2) + U(x_1^3) \\ \frac{\partial^2}{\partial (x_1^1)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (x_1^2)^2} + \frac{\partial^2}{\partial (x_1^3)^2} = \frac{\partial^2}{\partial (\vec{x}_1)^2}$$

Supponiamo di porre due particelle di massa identica nella buca tridimensionale; l'hamiltoniana di questo sistema sarà:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial (\vec{x}_1)^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial (\vec{x}_2)^2} + U(\vec{x}_1) + U(\vec{x}_2)$$

Dobbiamo pertanto risolvere l'equazione:

$$H\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \mathcal{E}\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

Separiamo ancora le variabili, ponendo $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \psi_1(\vec{x}_1)\psi_2(\vec{x}_2)$. Risulta:

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \psi_{\vec{n}_1}(\vec{x}_1)\psi_{\vec{n}_2}(\vec{x}_2) \quad \mathcal{E}_{\vec{n}_1, \vec{n}_2} = \frac{\hbar^2}{2mL^2} (\vec{n}_1^2 + \vec{n}_2^2) \quad (5.5)$$

Cosideriamo ora la funzione d'onda

$$\psi_{\vec{n}_1}(\vec{x}_2)\psi_{\vec{n}_2}(\vec{x}_1) \quad (5.6)$$

Si tratta della stessa funzione d'onda nella (5.5) ma con \vec{x}_1 e \vec{x}_2 scambiati: poiché H è invariante per scambio di \vec{x}_1 e \vec{x}_2 , questa è ancora autostato dell'hamiltoniana, e relativa allo stesso autovalore di prima.

Se gli E_n non sono degeneri, allora necessariamente (5.6) è multiplo di (5.5). Se introduciamo l'operatore di scambio P tale che:

$$P\psi_{\vec{n}_1, \vec{n}_2}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \psi_{\vec{n}_2, \vec{n}_1}(\vec{x}_2, \vec{x}_1)$$

allora:

$$P\psi_{\vec{n}_1, \vec{n}_2}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \alpha \psi_{\vec{n}_1, \vec{n}_2}(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$$

e poiché $P^2 = \mathbb{1}$, allora $\alpha^2 = 1$ e quindi $\alpha = \pm 1$.

Quello che succede è che in natura le particelle si dividono in due gruppi, che corrispondono ai casi $\alpha = 1$ e $\alpha = -1$: in particolare, se $\alpha = -1$ le particelle si dicono *fermioni*, mentre se $\alpha = 1$ si dicono *bosoni*. Insomma:

$$\begin{array}{cc} \psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1) = -\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) & \psi(\vec{x}_2, \vec{x}_1) = \psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2) \\ \text{fermioni} & \text{bosoni} \end{array}$$

Riassumendo, per una coppia di fermioni la funzione d'onda è dispari rispetto allo scambio delle particelle, mentre per una coppia di bosoni è pari.

Il nocciolo della questione è che la funzione d'onda, “per definizione”, rende indistinguibili due particelle identiche: se infatti abbiamo un sistema descritto da $\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2)$, la ψ contiene l'informazione relativa alla probabilità di trovare *una* particella in \vec{x}_1 e *una* in \vec{x}_2 , senza poter stabilire *quale* delle due.

Per i fermioni, dunque, si avrà:

$$\psi_{\vec{n}_1, \vec{n}_2}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\vec{n}_1}(\vec{x}_1)\psi_{\vec{n}_2}(\vec{x}_2) - \psi_{\vec{n}_1}(\vec{x}_2)\psi_{\vec{n}_2}(\vec{x}_1))$$

Supponiamo ora che $\vec{n}_1 = \vec{n}_2$; allora:

$$\psi_{\vec{n}_1, \vec{n}_2}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\vec{n}_1}(\vec{x}_1)\psi_{\vec{n}_1}(\vec{x}_2) - \psi_{\vec{n}_1}(\vec{x}_2)\psi_{\vec{n}_1}(\vec{x}_1)) = 0$$

è questo il *principio di esclusione di Pauli*: due fermioni non possono trovarsi contemporaneamente nello stesso stato.

Per i bosoni, invece:

$$\psi_{\vec{n}_1, \vec{n}_2}(\vec{x}_1, \vec{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_{\vec{n}_1}(\vec{x}_1)\psi_{\vec{n}_2}(\vec{x}_2) + \psi_{\vec{n}_1}(\vec{x}_2)\psi_{\vec{n}_2}(\vec{x}_1))$$

5.3.2 N particelle identiche

Generalizziamo ora a sistemi di N particelle.

Fermioni

Indichiamo con $\{\vec{n}\}$ lo stato $\{\vec{n}_1, \vec{n}_2, \dots, \vec{n}_N\}$, e con φ_n l' n -esimo autostato di una particella in una buca infinita tridimensionale; pertanto, la funzione d'onda per un sistema di N fermioni è:

$$\Psi_{\{\vec{n}\}}^{FD}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_Q \delta_Q \varphi_{\vec{n}_1}(Q\vec{x}_1) \cdots \varphi_{\vec{n}_N}(Q\vec{x}_N) \quad (5.7)$$

ove con Q abbiamo indicato le permutazioni delle N coordinate (ad esempio $Q\vec{x}_1 = \vec{x}_{10}$), e δ_Q è il segno della permutazione:

$$\delta_Q = \begin{cases} 1 & \text{se } Q \text{ è di classe pari} \\ -1 & \text{se } Q \text{ è di classe dispari} \end{cases}$$

La presenza di δ_Q è dovuta al fatto che la funzione d'onda dev'essere antisimmetrica per lo scambio di qualunque coppia di particelle. L'apide FD , inoltre, sta per *Fermi-Dirac*: si dice infatti che i fermioni obbediscono alla *statistica di Fermi-Dirac*.

L' $1/\sqrt{N!}$, invece, serve per normalizzare a 1 la funzione d'onda:

$$\begin{aligned} \int |\Psi_{\{\vec{n}\}}|^2 d^3x^1 \cdots d^3x^N &= \\ &= \frac{1}{N!} \int \sum_{Q,P} \delta_P \delta_Q \varphi_{\vec{n}_1}^*(P\vec{x}_1) \cdots \varphi_{\vec{n}_N}^*(P\vec{x}_N) \varphi_{\vec{n}_1}(Q\vec{x}_1) \cdots \varphi_{\vec{n}_N}(Q\vec{x}_N) d^3x^1 \cdots d^3x^N \end{aligned}$$

Ora, due fermioni non possono trovarsi nello stesso stato, pertanto tutte le autofunzioni nell'integrali sono distinte fra loro. Supponiamo ora che, ad esempio $P\vec{x}_2 = Q\vec{x}_N = \vec{x}_1$ (ossia che le due permutazioni P e Q scambino due vettori distinti con lo stesso vettore); allora l'integrale in d^3x^1 è nullo perché $\varphi_{\vec{n}_2}(P\vec{x}_2)$ e $\varphi_{\vec{n}_N}(Q\vec{x}_N)$ sono ortogonali fra loro: l'unico caso in cui si hanno termini non nulli è quando $Q = P$. In questo esempio, l'integrale in d^3x^1 è 1 come risultato, così come tutti gli altri integrali possibili. Dunque:

$$\int |\Psi_{\{\vec{n}\}}|^2 d^3x^1 \cdots d^3x^N = \frac{1}{N!} N! = 1$$

Pertanto la (5.7) è un sistema di autofunzionali ortonormali per i sistemi di N fermioni.

In realtà, la (5.7) può essere espressa anche come il determinante di un'opportuna matrice:

$$\Psi_{\{\vec{n}\}}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \psi_{\vec{n}_1}(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_{\vec{n}_1}(\vec{x}_N) \\ \psi_{\vec{n}_2}(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_{\vec{n}_2}(\vec{x}_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\vec{n}_N}(\vec{x}_1) & \cdots & \psi_{\vec{n}_N}(\vec{x}_N) \end{pmatrix}$$

detta *rappresentazione di Slater*.

Anche da questa rappresentazione emerge naturalmente il principio di esclusione di Pauli: se ad esempio $\vec{n}_1 = \vec{n}_2$, le prime due righe della matrice sono uguali, e pertanto il determinante della matrice è nullo.

Bosoni

Per un sistema di N bosoni, invece, la funzione d'onda sarà del tipo:

$$\Psi_{\{\vec{n}\}}^{BE}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \frac{1}{(\prod_{\vec{n}} \sqrt{v_{\vec{n}}!})} \sum_Q \varphi_{\vec{n}_1}(Q\vec{x}_1) \cdots \varphi_{\vec{n}_N}(Q\vec{x}_N)$$

Spieghiamo il significato del termine con la produttoria a denominatore. Se supponiamo che tutti gli N stati di particella singola siano occupati da un bosone, per la normalizzazione di Ψ vale un discorso analogo a quello

fatto per i fermioni; per i bosoni, però, questa è una delle possibili scelte: si può avere, ad esempio, che più particelle occupino lo stesso stato. Indicando con $v_{\vec{n}}$ il numero di occupazione dello stato \vec{n} , il termine che va inserito nella funzione d'onda per normalizzarla è proprio $(\prod_{\vec{n}} \sqrt{v_{\vec{n}}!})^{-1}$. Infine, l'apice *BE* sta per *Bose-Einstein* perché si dice che i bosoni soddisfano la *statistica di Bose-Einstein*.

5.4 L'operatore densità e gli ensembles canonico e grancanonico

Sappiamo che il valore di aspettazione di un'osservabile O è:

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_{\vec{n}} \langle \Psi_{\{\vec{n}\}} | O | \Psi_{\{\vec{n}\}} \rangle}{\sum_{\vec{n}} 1}$$

ove $\sum_{\vec{n}}$ indica che la somma è effettuata sugli stati $\{\vec{n}\}$ che soddisfano $E \leq E_{\{\vec{n}\}} \leq E + \Delta$, e :

$$E_{\{\vec{n}\}} = \frac{h^2}{8mL^2} \sum_{i=1}^N \vec{n}_i^2$$

(in un sistema macroscopico, le energie costituiscono praticamente un continuo).

Definiamo (in generale) *operatore densità* l'operatore:

$$\hat{\rho} = \sum_{\vec{n}} p_{\{\vec{n}\}} | \Psi_{\{\vec{n}\}} \rangle \langle \Psi_{\{\vec{n}\}} |$$

(con la solita convenzione sul significato di $\sum_{\vec{n}}$), ove $p_{\{\vec{n}\}}$ è la probabilità dello stato $\Psi_{\{\vec{n}\}}$. Le sue proprietà sono:

1.

$$\text{Tr} \hat{\rho} = 1$$

2.

$$\text{Tr} \hat{\rho} O = \sum_{\vec{m}, \vec{n}} p_{\{\vec{n}\}} \underbrace{\langle \Psi_{\{\vec{m}\}} | \Psi_{\{\vec{n}\}} \rangle}_{\delta_{\{\vec{m}\}\{\vec{n}\}}} \langle \Psi_{\{\vec{n}\}} | O | \Psi_{\{\vec{m}\}} \rangle = \sum_{\vec{m}} p_{\{\vec{m}\}} \langle \Psi_{\{\vec{m}\}} | O | \Psi_{\{\vec{m}\}} \rangle = \langle O \rangle$$

Quest'ultima relazione è l'analogo quantistico dell'espressione classica:

$$\langle O \rangle = \int \rho(q, p) O(q, p) dq dp$$

con ρ densità dell'ensemble. Pertanto, l'operatore densità è l'analogo quantistico della densità di ensemble.

Vediamo ora come costruire a partire da questo gli ensembles canonico e grancanonico.

Ripensando alla “costruzione” dell'ensemble canonico classico, vale ancora per il canonico quantistico la scomposizione:

$$\Gamma(E) = \sum_i \Gamma_1(E_i) \Gamma_2(E - E_i)$$

con la differenza che i Γ sono calcolati con una somma sugli stati del sistema, invece che con un integrale sullo spazio delle fasi.

Si ottengono dunque dei risultati analoghi a quelli già visti, e in particolare:

$$\hat{\rho}_{\text{can}} = \sum_{\vec{n}} e^{-\beta E_{\{\vec{n}\}}} | \Psi_{\{\vec{n}\}} \rangle \langle \Psi_{\{\vec{n}\}} | = e^{-\beta H} \sum_{\vec{n}} | \Psi_{\{\vec{n}\}} \rangle \langle \Psi_{\{\vec{n}\}} |$$

con H hamiltoniano del sistema. Per la proprietà di completezza degli autostati, $\sum_{\vec{n}} | \Psi_{\{\vec{n}\}} \rangle \langle \Psi_{\{\vec{n}\}} | = \mathbb{1}$, e dunque:

$$\hat{\rho}_{\text{can}} = e^{-\beta H}$$

Pertanto la funzione di partizione canonica è data da:

$$Q_N = \sum_{\vec{n}} e^{-\beta E_{\{\vec{n}\}}} = \text{Tr} \hat{\rho}_{\text{can}} = \text{Tr} e^{-\beta H}$$

In questo modo:

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_{\vec{n}} e^{-\beta E_{\{\vec{n}\}}} \langle \Psi_{\{\vec{n}\}} | O | \Psi_{\{\vec{n}\}} \rangle}{Q_N} = \frac{\text{Tr } O e^{-\beta H}}{Q_N}$$

Per quanto riguarda invece l'ensemble grancanonico, la funzione di partizione è:

$$\mathcal{Z}(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T)$$

con Q_N la funzione di partizione canonica per N particelle. Inoltre:

$$\langle O \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{N=0}^{\infty} z^N \langle O \rangle_N$$

e il collegamento con la termodinamica è lo stesso.

5.5 I gas ideali quantistici

Considereremo ora sistemi fisici composti da particelle identiche non interagenti, di hamiltoniana:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

Come sappiamo, in natura esistono due sistemi di questo tipo: fermioni e bosoni; inoltre, un insieme completo di autofunzioni per un sistema di Fermi è composto dalle autofunzioni dell'hamiltoniano simmetriche rispetto allo scambio di una qualunque coppia di particelle, mentre per un sistema di Bose è costituito da autofunzioni dell'hamiltoniano antisimmetriche rispetto allo stesso scambio.

Per comodità, definiamo anche un altro tipo di sistema, detto di *Boltzmann*: è definito come un sistema di particelle le cui autofunzioni sono tutte le autofunzioni dell'hamiltoniano, ma contate con la regola del “conteggio corretto” di Boltzmann. In natura non esistono sistemi di questo tipo, ma si tratta di un modello utile perché ad alte temperature e basse densità i comportamenti di sistemi sia di bosoni che di fermioni sono ben approssimati da un sistema di Boltzmann.

5.5.1 La distribuzione più probabile

Consideriamo la funzione d'onda di un sistema composto da n particelle (fermioni o bosoni); questa, in realtà, dipende solo da quale stati di singola particella sono occupati e da qual è il loro numero di occupazione (nel caso dei fermioni sappiamo che questo può essere necessariamente 0 o 1).

Un modo per rappresentare stati di molte particelle, dunque, può essere il seguente: ordiniamo gli stati di particella singola (che sono un'infinità numerabile), e li pensiamo come “caselle” contenute nel ket di $\Psi_{\{\vec{n}\}}$, nelle quali indichiamo il numero di occupazione. Pertanto, se lo stato $\{\vec{n}\}$ ha numero di occupazione n_i per l' i -esimo stato, si può scrivere:

$$|\Psi_{\{\vec{n}\}}\rangle = |n_1, n_2, n_3, \dots, n_i, \dots\rangle$$

e gli operatori vanno pensati come operatori che modificano i numeri di occupazione n_i .

Ci chiediamo, dunque, se possiamo fare anche in ambito quantistico un ragionamento analogo a quello della distribuzione più probabile, che abbiamo utilizzato per ricavare la distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Sappiamo che in questo caso l'energia di uno stato è $\mathcal{E} = (h^2/8mL^2)\vec{n}^2$, e che per sistemi macroscopici queste energie sono molto “fitte”, ossia costituiscono quasi un continuo. Vogliamo dunque determinare lo stato macroscopico “dominante” compatibile con la richiesta che il valore dell'energia totale sia uguale a un valore dato.

Pensiamo dunque a \mathcal{E} come appartenente ad una semiretta (ordinata da 0 a ∞), che dividiamo in M “cellette” (intervalli). Chiamiamo g_i il numero di stati di particella singola presente nell' i -esima cella, n_i il suo numero d'occupazione e ε_i la sua energia. Pertanto, l'energia totale del sistema è:

$$E \simeq \sum_i n_i \varepsilon_i$$

Vogliamo dunque determinare, come avevamo fatto in 3.2.2, il numero $W\{n\}$ di stati macroscopici con energia E e poi massimizzare $\ln W\{n\}$.

Se avessimo a che fare con particelle quantistiche distinguibili, si avrebbe:

$$W\{n\} = \frac{N!}{\prod_i n_i!} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \cdots g_M^{n_M}$$

dovendo però tener conto del conteggio corretto di Boltzmann, si avrà:

$$W\{n\} = \frac{1}{\prod_i n_i!} g_1^{n_1} g_2^{n_2} \cdots g_M^{n_M}$$

Se il sistema fosse composto da fermioni, sicuramente $n_i \leq g_i$; inoltre dobbiamo stabilire quali degli stati g_i diventano sede di una particella. Gli stati potranno dunque essere occupati in $\binom{g_i}{n_i}$ modi per ogni cella. Per tanto, nel caso fermionico:

$$W^{FD}\{n\} = \prod_i \binom{g_i}{n_i}$$

Con dei bosoni, invece, i modi distinti per riempire gli stati g_i con n_i particelle sono $\binom{g_i-1+n_i}{g_i-1}$. Dunque:

$$W^{BE}\{n\} = \prod_i \binom{g_i-1+n_i}{g_i-1}$$

Dunque, per ricapitolare:

$$W\{n\} = \begin{cases} \prod_k \binom{g_k}{n_k} & \text{fermioni} \\ \prod_k \binom{g_k-1+n_k}{g_k-1} & \text{bosoni} \\ \prod_k \left(\frac{g_k^{n_k}}{n_k!} \right) & \text{Boltzmann} \end{cases}$$

Dobbiamo dunque massimizzare:

$$\ln W\{n\} - \alpha \left(\sum_k n_k - N \right) - \beta \left(\sum_k \varepsilon_k n_k - E \right) \Rightarrow \frac{\partial}{\partial n_\ell} \left[\ln W\{n\} - \alpha \left(\sum_k n_k - N \right) - \beta \left(\sum_k \varepsilon_k n_k - E \right) \right] = 0$$

Analizziamo dunque i vari casi possibili:

Fermi-Dirac:

$$\ln W\{n\} = \sum_k g_k \ln g_k - g_k - n_k \ln n_k + n_k - (g_k - n_k) \ln (g_k - n_k) + g_k - n_k$$

$$\Rightarrow \frac{\partial}{\partial n_\ell} \ln W\{n\} = -\ln n_\ell - 1 + 1 + \ln(g_\ell - n_\ell) + 1 - 1 - \alpha - \beta \varepsilon_\ell = 0$$

$$\Rightarrow \ln \frac{g_\ell - n_\ell}{n_\ell} = \alpha + \beta \varepsilon_\ell \Rightarrow \frac{g_\ell - n_\ell}{n_\ell} = e^{\alpha + \beta \varepsilon_\ell} \Rightarrow n_\ell (1 + e^{\alpha + \beta \varepsilon_\ell}) = g_\ell \Rightarrow \bar{n}_\ell^{FD} = \frac{g_\ell}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_\ell} + 1}$$

Bose-Einstein: è un procedimento analogo (stavolta i +1 e -1 in $W\{n\}$ si possono trascurare perché $g_k \approx 10^{15}$):

$$\ln W\{n\} = \sum_k (g_k + n_k) \ln (g_k + n_k) - (g_k + n_k) - g_k \ln g_k + g_k - n_k \ln n_k + n_k \Rightarrow \cdots \Rightarrow \bar{n}_\ell^{BE} = \frac{g_\ell}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_\ell} - 1}$$

Boltzmann: risulta:

$$\bar{n}_\ell^{MB} = g_\ell e^{-\alpha - \beta \varepsilon_\ell}$$

La presenza del -1 a denominatore in \bar{n}_ℓ^{BE} fa sì che i bosoni, anche in un sistema libero, possano manifestare una transizione di fase; la statistica bosonica, insomma, introduce un equivalente di interazione efficace attrattiva fra le particelle (per i fermioni, invece, è repulsiva). Torneremo comunque sull'argomento.

Consideriamo \bar{n}_ℓ^{MB} . Vogliamo capire cosa siano α e β .

Il vincolo da porre per determinare α è:

$$\sum_k \bar{n}_k = N$$

Dunque:

$$\sum_k g_k e^{-\alpha - \beta \epsilon_k} = N$$

Gli stati di singola particella sono del tipo:

$$u_{\vec{n}}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin\left(n_x \frac{\pi}{L} x\right) \sin\left(n_y \frac{\pi}{L} y\right) \sin\left(n_z \frac{\pi}{L} z\right)$$

con $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$, mentre le energie di questi sistemi sono:

$$\mathcal{E}_{\vec{n}} = \frac{h^2}{8mL^2} \vec{n}^2$$

ove $\vec{n} = (n_x, n_y, n_z)$. Dunque, invece di sommare sulle celle, possiamo sommare sui singoli stati:

$$N = \sum_k g_k e^{-\alpha - \beta \epsilon_k} = \sum_{\{n\}} e^{-\alpha - \beta \mathcal{E}_{\vec{n}}} = \sum_{\{n\}} e^{-\alpha - \beta \frac{h^2}{8mL^2} \vec{n}^2}$$

Definendo ora:

$$\vec{p} = \frac{h}{2L} \vec{n}$$

Questa somma può essere scritta come:

$$N = e^{-\alpha} \sum_{\{n\}} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}}$$

Se L è molto grande, i valori di \vec{p} sono molto densi (\vec{n} è una terna di numeri interi, e cambiando terna \vec{p} si muove in modo “quasi continuo”); possiamo dunque sostituire alla somma un'integrale:

$$N = e^{-\alpha} \left(\frac{2L}{h}\right)^3 \int_{\vec{p} \in \text{I ottante}} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d^3 p = e^{-\alpha} \left(\frac{L}{h}\right)^3 \int_{\vec{p} \in \mathbb{R}^3} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d^3 p = e^{-\alpha} \frac{V}{h^3} \int e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d^3 p = e^{-\alpha} \frac{V}{\Lambda^3}$$

Pertanto:

$$\alpha = -\beta \mu \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

con k costante di Boltzmann e μ potenziale chimico.

Dunque, se trattiamo un sistema di particelle quantistiche in un volume grande con la logica (non quantistica) della distinguibilità delle particelle, ci si riconduce al caso classico; in altre parole, per volumi grandi la statistica di Maxwell-Boltzmann quantistica non si distingue da quella classica.

5.6 Ensemble canonico e grancanonico per sistemi di fermioni e bosoni

A questo punto, passiamo alla costruzione nei vari ensembles delle statistiche di Fermi-Dirac e di Bose-Einstein.

Prima, però, è necessaria una digressione sulle autofunzioni di particella singola e di più particelle, che ci servirà a snellire il formalismo che useremo.

Le autofunzioni di particella singola che abbiamo visto finora sono relative a una buca di potenziale infinita

tridimensionale; talvolta però è più semplice, per i conti, utilizzare basi di autofunzioni che soddisfano determinate condizioni periodiche e che sono autostati sia dell'hamiltoniano che dell'impulso, che, come noto, sono:

$$\vec{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \quad H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{x}^2}$$

In una scatola cubica di volume V (e lato L), possiamo prendere come queste nuove autofunzioni:

$$\psi(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{x}}$$

Infatti:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \vec{x}} \psi(\vec{x}) = \vec{p} \psi(\vec{x}) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \vec{x}^2} \psi(\vec{x}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} \psi(\vec{x})$$

e le ψ sono normalizzate:

$$\int_V \bar{\psi} \psi d^3x = \int_V \frac{1}{V} d^3x = 1$$

Possiamo però imporre delle condizioni di periodicità:

$$\psi(\vec{x} + \vec{m}L) = \psi(\vec{x})$$

ove \vec{m} è una terna di numeri interi; sostanzialmente, abbiamo identificato tanti cubi attigui.

In questo modo:

$$e^{i\vec{p} \cdot (\vec{x} + \vec{m}L)} = e^{i\vec{p} \cdot \vec{x}}$$

e quindi l'impulso dev'essere del tipo:

$$\vec{p} = \frac{h}{L} \vec{n}$$

con \vec{n} terna di interi qualunque.

Pertanto, le autofunzioni periodiche saranno:

$$\psi_{\vec{p}}(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{p} \cdot \vec{x}} \quad \vec{p} = \frac{h}{L} \vec{n}$$

Le componenti di \vec{n} spazzano su tutti gli interi, zero compreso (al contrario della buca tridimensionale infinita). Da un punto di vista fisico, ciò cambia le proprietà di superficie del sistema; per quello che riguarda le proprietà complessive (che sono quelle che ci interessano), invece, le due formulazioni (buca infinita e autofunzioni periodiche) sono assolutamente equivalenti. Vediamo di convincercene anche in un altro modo.

I livelli di energia nel caso della buca sono, dette $u_{\vec{n}}$ le autofunzioni dell'energia:

$$\mathcal{E}_{\vec{n}} = \frac{h^2}{8mL^2} \vec{n}^2$$

con \vec{n} nel primo ottante (zero escluso), mentre nel caso delle autofunzioni periodiche:

$$\mathcal{E}_{\vec{p}} = \frac{h^2}{2mL^2} \vec{n}^2$$

con \vec{n} senza limitazioni. Possiamo dunque verificare se i livelli di energia degli stati di particella singola differiscono nei due casi. In particolare, detto N il numero di stati di particella singola, possiamo valutare $dN/d\mathcal{E}$; se ciò che abbiamo fatto è sensato, anche se abbiamo due diversi “tipi” di stati di particella singola, nel limite di sistemi macroscopici la quantità $dN/d\mathcal{E}$ sarà la stessa.

Si ha:

$$\Delta N = \begin{cases} u_{\vec{n}} & \longrightarrow \frac{4\pi}{8} n^2 \Delta n \\ \psi_{\vec{p}} & \longrightarrow 4\pi n^2 \Delta n \end{cases}$$

(stiamo determinando quanti stati si trovano in un “guscio sferico”, fra n e $n + \Delta n$; nel caso delle $u_{\vec{n}}$ abbiamo diviso per 8 per considerare solo il primo ottante). Inoltre:

$$\Delta \mathcal{E} = \begin{cases} u_{\vec{n}} & \longrightarrow \frac{h^2}{8mL^2} 2n\Delta n = \frac{h^2}{4mL^2} n\Delta n \\ \psi_{\vec{p}} & \longrightarrow \frac{h^2}{2mL^2} 2n\Delta n = \frac{h^2}{mL^2} n\Delta n \end{cases}$$

Infine:

$$n = \begin{cases} u_{\vec{n}} & \longrightarrow \sqrt{\mathcal{E} \frac{8mL^2}{h^2}} \\ \psi_{\vec{p}} & \longrightarrow \sqrt{\mathcal{E} \frac{2mL^2}{h^2}} \end{cases} \quad (5.8)$$

Calcolando dunque $\Delta N / \Delta \mathcal{E}$, con n dato dalla (5.8), nel limite di sistemi macroscopici si trova effettivamente la stessa quantità.

Possiamo dunque descrivere gli stati di molte particelle con le $\psi_{\vec{p}}$. In questo modo, ad esempio, lo stato di un sistema di molti fermioni è:

$$\Psi(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_Q \delta_Q \Psi_{\vec{p}_1}(Q(\vec{X}_1)) \cdots \Psi_{\vec{p}_N}(Q(\vec{X}_N))$$

Questo stato è qualificato da quali sono gli stati di singola particella occupati; possiamo quindi scrivere, ad esempio:

$$\Psi(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) = |0, 1, 0, 1, 1, \dots\rangle$$

ove i numeri all'interno del ket sono i numeri d'occupazione $n_{\vec{p}_i}$ dei vari stati (in questo caso, ad esempio, $n_{\vec{p}_1} = 1$).

Nel caso dei bosoni, invece, poiché non vale il principio di esclusione di Pauli non ci sono limitazioni su quante particelle possono trovarsi nello stesso stato; si può avere, ad esempio:

$$\Psi(\vec{X}_1, \dots, \vec{X}_N) = |2, 1, 0, 0, 2, 3, 1, 0, \dots\rangle$$

Poiché si tratta di un autostato dell'hamiltoniano del sistema, si avrà:

$$H |2, 1, 0, 0, 2, 3, 1, 0, \dots\rangle = (2\mathcal{E}_0 + \mathcal{E}_1 + 2\mathcal{E}_4 + \cdots) |2, 1, 0, 0, 2, 3, 1, 0, \dots\rangle$$

In generale, uno stato del sistema sarà del tipo $|\{n_{\vec{p}}\}\rangle$, e varrà:

$$H |\{n_{\vec{p}}\}\rangle = \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} \mathcal{E}_{\vec{p}} |\{n_{\vec{p}}\}\rangle$$

Questo ci permette, appunto, di definire un formalismo più “agile” (ma equivalente a quello precedente) per costruire gli ensembles quantistici.

Sappiamo che la partizione canonica è:

$$Q_N = \sum_{|\{n_{\vec{p}}\}\rangle} \langle \{n_{\vec{p}}\} | e^{-\beta H} | \{n_{\vec{p}}\} \rangle = \sum_{|\{n_{\vec{p}}\}\rangle} e^{-\beta \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} \mathcal{E}_{\vec{p}}}$$

ove l'ultima somma ha il vincolo $\sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} = N$ (scriveremo $\sum_{\underline{n}}$ per scriverla brevemente), e vale per fermioni e bosoni; nel caso di Boltzmann, invece:

$$Q_N^{MB} = \frac{1}{N!} \sum_{\underline{n}} \frac{N!}{\prod_{\vec{p}} n_{\vec{p}}!} e^{-\beta \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} \mathcal{E}_{\vec{p}}}$$

A livello di ensemble canonico, la funzione di partizione più semplice a calcolare è proprio quest'ultima. Infatti:

$$Q_N^{MB} = \sum_{\underline{n}} \frac{e^{-\beta \sum_{\vec{p}} n_{\vec{p}} \mathcal{E}_{\vec{p}}}}{\prod_{\vec{p}} n_{\vec{p}}!} = \frac{1}{N!} \left(\sum_{\vec{p}} e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}} \right)^N$$

ove l'ultimo passaggio è conseguenza di un teorema, detto “multinomiale”. Il termine fra parentesi però è uguale a:

$$\frac{V}{h^3} \int e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d^3 p$$

e dunque:

$$Q_N^{MB} = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{h^3} \int e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} d^3 p \right)^N$$

Per le condizioni di periodicità, $\vec{p} = \vec{n}h/L$; per V grande, inoltre, si avrà:

$$Q_N^{MB} = \frac{1}{N!} \frac{V^N}{\Lambda^{3N}}$$

Consideriamo ora sistemi di fermioni o bosoni.

In questo caso:

$$Q_N = \sum_{\underline{n}} \prod_{\vec{p}} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m} n_{\vec{p}}}$$

e poiché il teorema multinomiale non si può applicare, i conti si complicano notevolmente. Conviene quindi passare al grancanonico; si ha (z è, al solito, la fugacità):

$$\mathcal{Z} = \sum_N z^N Q_N = \sum_N z^N \sum_{\underline{n}} \prod_{\vec{p}} e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}} n_{\vec{p}}} = \sum_N \sum_{\underline{n}} \prod_{\vec{p}} \left(z e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}} \right)^{n_{\vec{p}}} = \sum_{\{n_{\vec{p}}\}} \prod_{\vec{p}} \left(z e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}} \right)^{n_{\vec{p}}} = \prod_{\vec{p}} \left(\sum_{\{n_{\vec{p}}\}} \left(z e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}} \right)^{n_{\vec{p}}} \right)$$

ove il passaggio fra la prima e la seconda riga è dovuto al fatto che, sommando su tutti i valori di N , è come se il vincolo (contenuto in $\sum_{\underline{n}}$) non ci fosse.

Poiché gli $n_{\vec{p}}$ sono 0 o 1 nel caso dei fermioni, mentre non hanno vincoli per i bosoni:

$$\mathcal{Z} = \begin{cases} \prod_{\vec{p}} (1 + z e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}}) & FD \\ \prod_{\vec{p}} \frac{1}{1 - z e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}}} & BE \end{cases}$$

(vedremo poi che per i bosoni $z < 1$, e dunque la serie dei termini presenti in quest'espressione converge).

Vogliamo ora stabilire un contatto con la termodinamica.

Sappiamo che:

$$\frac{PV}{kT} = \ln \mathcal{Z} \quad \langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z}$$

ma:

$$\ln \mathcal{Z} = \begin{cases} \sum_{\vec{p}} \ln (1 + z e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}}) & FD \\ - \sum_{\vec{p}} \ln (1 - z e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}}) & BE \end{cases}$$

Dunque:

$$\frac{PV}{kT} = \begin{cases} \sum_{\vec{p}} \ln (1 + z e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}}) & FD \\ - \sum_{\vec{p}} \ln (1 - z e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}}) & BE \end{cases} \quad (5.9)$$

$$\langle N \rangle = \begin{cases} \sum_{\vec{p}} \frac{z e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}}}{1 + z e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}}} & FD \\ \sum_{\vec{p}} \frac{z e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}}}{1 - z e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}}} & BE \end{cases} \quad (5.10)$$

Queste ultime due somme possono essere riscritte come $\sum_{\vec{p}} \langle n_{\vec{p}} \rangle$, con $\langle n_{\vec{p}} \rangle$ numero di occupazione medio dello stato \vec{p} ; insomma, i due sommandi sono i numeri medi di occupazione nei casi fermionico e bosonico. Vediamo perché.

Si ha:

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{n_{\vec{p}}\}} \prod_{\vec{p}} \left(z e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}} \right)^{n_{\vec{p}}}$$

Vogliamo determinare $\langle n_{\vec{q}} \rangle$; si ha:

$$\langle n_{\vec{q}} \rangle = - \frac{\partial}{\partial (\beta \mathcal{E}_{\vec{q}})} \ln \mathcal{Z}$$

(lo si vede dall'espressione di $\ln \mathcal{Z}$); considerando la (5.9) e effettuando la derivata, nel caso dei fermioni si ha:

$$\frac{\partial}{\partial(\beta \mathcal{E}_{\vec{q}})} \ln \mathcal{Z} = \frac{\partial}{\partial(\beta \mathcal{E}_{\vec{q}})} \sum_{\vec{p}} \ln \left(1 + ze^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}} \right) = \frac{ze^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{q}}}}{1 + ze^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{q}}}}$$

e analogamente per i bosoni; ritroviamo, insomma, proprio la (5.10). Dividendo e moltiplicando per $ze^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{q}}}$:

$$\langle n_{\vec{p}} \rangle = \begin{cases} \frac{1}{z^{-1}e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}} + 1} & FD \\ \frac{1}{z^{-1}e^{-\beta \mathcal{E}_{\vec{p}}} - 1} & BE \end{cases}$$

Vorremmo però riuscire a esprimere le somme nella (5.9) come integrali. Nel caso di fermioni, si ha:

$$\sum_{\vec{p}} \langle n_{\vec{p}} \rangle = \sum_{\vec{p}} \frac{1}{z^{-1}e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} + 1} = \frac{V}{h^3} \int \frac{1}{z^{-1}e^{\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} + 1} d^3 p \quad (5.11)$$

e il passaggio è lecito perché l'integrando è regolare.

Nel caso dei bosoni, invece:

$$\sum_{\vec{p}} \langle n_{\vec{p}} \rangle = \sum_{\vec{p}} \frac{1}{(z^{-1}e^{\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} - 1)} \stackrel{?}{=} \frac{V}{h^3} \int \frac{1}{z^{-1}e^{\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} - 1} d^3 p \quad (5.12)$$

Sappiamo che $\vec{p} = \vec{n}h/L$. Per definizione, $\langle n_{\vec{p}} \rangle \geq 0$, e se per caso si avesse $z > 1$ per un sistema di bosoni, necessariamente $\langle n_{\vec{p}} \rangle < 0$, chiaramente impossibile. È per questo motivo che per un sistema di bosoni non si può avere $z > 1$.

Potrebbe però accadere che $z = 1$: in questo caso, allora, se $\vec{p} = (0,0,0)$, la somma nella (5.12) diverge, e ci aspetteremmo che questa divergenza si “propaghi” anche all'integrale. Vediamo dunque cosa accade se $z = 1$; si ha (passando a coordinate polari e sviluppando il denominatore):

$$\int \frac{1}{z^{-1}e^{\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} - 1} d^3 p \sim 4\pi \int_0^{+\infty} \frac{p^2}{\frac{\beta p^2}{2m} + O(p^4)} dp$$

Pertanto, l'integrale nella (5.12) non diverge.

A differenza del caso dei fermioni, dunque, poiché è solo per $\vec{p} = (0,0,0)$ che la somma nella (5.12) diverge, e questa divergenza non si manifesta nell'integrale, scriviamo il termine relativo a $\vec{p} = (0,0,0)$ separatamente:

$$\frac{V}{h^3} \int \frac{1}{z^{-1}e^{\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} - 1} d^3 p + \frac{z}{1-z}$$

(scriveremo anche $\langle n_0 \rangle$ per $z/(1-z)$); se “estraessimo” altri termini non cambierebbe nulla.

Vediamo dunque come calcolare gli integrali in (5.11) e (5.12).

Nel caso dei fermioni si ha²:

$$\begin{aligned} \frac{PV}{kT} &= \frac{V}{h^3} \int \ln \left(1 + ze^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} \right) d^3 p = \frac{V}{h^3} \int \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell+1} \frac{z^\ell}{\ell} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m} \ell} d^3 p = \\ &= \frac{V}{h^3} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^\ell}{\ell} (-1)^{\ell+1} \int e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m} \ell} d^3 p = \frac{V}{\Lambda^3} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^\ell}{\ell^{5/2}} (-1)^{\ell+1} := \frac{V}{\Lambda^3} f_{5/2}(z) \end{aligned}$$

ove:

$$f_a(z) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^\ell}{\ell^a} (-1)^{\ell+1}$$

²Ricordarsi che:

$$\ln(1+x) = \sum_{\ell=1}^{\infty} (-1)^{\ell+1} \frac{x^\ell}{\ell} \quad -\ln(1-x) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{x^\ell}{\ell}$$

Analogamente:

$$\langle N \rangle = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \mathcal{Z} = z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{V}{\Lambda^3} f_{5/2}(z) \right) = \frac{V}{\Lambda^3} z \frac{\partial}{\partial z} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^{\ell}}{\ell^{5/2}} (-1)^{\ell+1} = \frac{V}{\Lambda^3} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^{\ell}}{\ell^{3/2}} (-1)^{\ell+1} = \frac{V}{\Lambda^3} f_{3/2}(z)$$

Dunque, detto v il volume medio occupato da una particella:

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{v} = \frac{f_{3/2}(z)}{\Lambda^3}$$

Ricapitolando, per i fermioni:

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\Lambda^3} f_{5/2}(z) \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{\Lambda^3} f_{3/2}(z)$$

Considerando un sistema di bosoni, invece:

$$\frac{PV}{kT} = \frac{V}{h^3} \sum_{\ell=1}^{\infty} \int e^{-\beta \frac{p^2}{2m} \ell} d^3 p - \ln(1-z) = \frac{V}{h^3} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^{\ell}}{\ell^{5/2}} - \ln(1-z) := \frac{V}{\Lambda^3} g_{5/2}(z) - \ln(1-z)$$

ove:

$$g_a(z) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^{\ell}}{\ell^a}$$

Quindi:

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\Lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln(1-z)$$

Inoltre:

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{1}{v} = \frac{1}{\Lambda^3} z \frac{\partial}{\partial z} g_{5/2}(z) + \frac{1}{V} z \frac{\partial}{\partial z} \ln(1-z) = \frac{1}{\Lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} = \frac{1}{\Lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{\langle n_0 \rangle}{V}$$

Ciò che accade di “strano” è che per un sistema di bosoni il termine $\langle n_0 \rangle / V$ può essere non nullo nel limite termodinamico: c'è insomma una densità “macroscopica” di particelle che occupano lo stato $\vec{p} = 0$.

Ricapitolando, per un sistema di bosoni:

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\Lambda^3} g_{5/2}(z) - \frac{1}{V} \ln(1-z) \quad \frac{1}{v} = \frac{1}{\Lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z} \quad (5.13)$$

5.7 La condensazione di bosoni

Cerchiamo ora di capire come e perché in un sistema di bosoni si possa avere $z = 1$.

Consideriamo la seconda delle (5.13). Sappiamo che:

$$g_{3/2}(z) = \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^{\ell}}{\ell^{3/2}}$$

Il grafico di questa funzione è il seguente:

INSERIRE IMMAGINE

ove $g_{3/2}(1) \approx 2.612$. Insomma, la serie converge per $z = 1$ (è la sua derivata che diverge in 1); si ha dunque:

$$\frac{\Lambda^3}{v} = g_{3/2}(z) + \frac{\Lambda^3}{v} \left(\frac{z}{1-z} \right)$$

Fissate dunque la temperatura (contenuta in Λ) e la densità (in v), $g_{3/2}$ non può valere più di $g_{3/2}(1)$. Supponiamo dunque che Λ^3/v sia molto grande: poiché, appunto, la $g_{3/2}$ non può assumere valori oltre $g_{3/2}(1)$, necessariamente l'altro termine dovrà valere $\Lambda^3/v - g_{3/2}(1)$. Affinché ciò accada per $V \rightarrow \infty$, però, è necessario che $z \rightarrow 1$.

Vediamo qual è “graficamente” la situazione, per comprendere meglio cosa stia accadendo:

INSERIRE IMMAGINE

Nel limite termodinamico $V \rightarrow \infty$, la curva B si “schiaccia” su A per valori minori di $g_{3/2}(1)$, e z_1 si “sposta” verso z_1^∞ (il valore di z per il quale $\Lambda^3/v = g_{3/2}(z_1^\infty)$). Per valori maggiori di $g_{3/2}(1)$, B si “schiaccia” sull’asse $z = 1$, e pertanto $z_2^\infty = 1$. In questo modo, il limite di $\frac{\Lambda^3}{v} \left(\frac{z}{1-z} \right)$ per $z \rightarrow 1$ è finito. Pertanto, se $\Lambda^3/v > g_{3/2}(1)$, nel limite termodinamico si ha:

$$\frac{\Lambda^3}{v} = g_{3/2}(1) + \lim_{V \rightarrow \infty} \Lambda^3 \frac{\langle n_0 \rangle}{V}$$

ove il limite è finito e non nullo: come già detto, lo stato $\vec{p} = 0$ ha una densità “macroscopica” di particelle che lo occupano. Questo fenomeno prende il nome di *condensazione di Bose-Einstein*.

Per quanto appena visto, dunque, la condensazione di un sistema di bosoni avviene non appena Λ^3/v è maggiore di $g_{3/2}(1)$.

Ci chiediamo a questo punto quanto valga la frazione di condensato, ossia $\langle n_0 \rangle / \langle N \rangle$.

Fissiamo quindi v e monitoriamo la frazione di condensato in funzione di T (poi faremo anche il viceversa). Poiché $v = V / \langle N \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle N \rangle \frac{\Lambda^3}{V} &= g_{3/2}(1) + \frac{\Lambda^3}{V} \langle n_0 \rangle \quad \Rightarrow \quad \Lambda^3 = v g_{3/2}(1) + \Lambda^3 \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle} \quad \Rightarrow \\ \Rightarrow \quad 1 &= \frac{v}{\Lambda^3} g_{3/2}(1) + \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle} \quad \Rightarrow \quad \frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle} = 1 - \frac{v}{\Lambda^3} g_{3/2}(1) \end{aligned}$$

A v fissato, quindi, esiste una temperatura T_c al di sotto della quale c’è condensazione; questa temperatura è fissata dalla condizione:

$$\frac{1}{v} = \frac{g_{3/2}(1)}{\Lambda_c^3}$$

Pertanto:

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle} = 1 - \frac{\Lambda_c^3}{\Lambda^3} = 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (T \leq T_c)$$

INSERIRE IMMAGINE

La condensazione è dunque totale allo zero assoluto.

In termodinamica, il grafico della transizione delle fasi è del tipo:

INSERIRE IMMAGINE

La coesistenza liquido-vapore termina alla temperatura critica; dal punto di vista delle isoterme si ha:

INSERIRE IMMAGINE

La larghezza $V_{\text{vap}} - V_{\text{liq}}$ del tratto di coesistenza, in funzione della temperatura, ha un andamento del tipo:

INSERIRE IMMAGINE

Nel gergo delle transizioni di fase si dice che $V_{\text{vap}} - V_{\text{liq}}$ è un *parametro d’ordine*, perché misura di quanto il sistema è riuscito a separare due fasi distinte; in generale, il parametro d’ordine varia con la temperatura, per annullarsi alla temperatura critica.

Anche la frazione di condensato in un sistema di bosoni ha lo stesso andamento, e quindi possiamo pensarlo come un parametro d’ordine, che misura in che grado è avvenuta la condensazione.

Nel caso della transizione liquido-vapore (fig ***), l’andamento del parametro d’ordine è del tipo $V_{\text{vap}} - V_{\text{liq}} \propto |T - T_{\text{crit}}|^\beta$: l’andamento è dunque singolare in T_{crit} (perché la derivata diverge in quel punto).

Ciò che accade è che β è un numero “universale” (è un “miracolo” della meccanica statistica), ma non abbiamo ancora gli strumenti per poter spiegare perché ciò accade.

Tornando allo studio della frazione di condensato, fissando ora T e variando v , si ha:

$$\frac{\langle n_0 \rangle}{\langle N \rangle} = 1 - \frac{v}{v_c}$$

INSERIRE IMMAGINE

con $1/v_c = g_{3/2}(1)/\Lambda_c^3$.

A temperatura fissata, dunque, la condensazione avviene per v piccolissimo (ossia per altissime densità). In sostanza, quindi, per condensare un sistema di bosoni possiamo abbassarne la temperatura a densità fissata, oppure aumentarne la densità a temperatura fissata. Vediamo se c'è un'analogia con le transizioni di fase anche in questo caso. Sappiamo che per $V \rightarrow \infty$ si ha:

$$\frac{P}{kT} = \frac{1}{\Lambda^3} g_{5/2}(z)$$

Ci chiediamo dunque come sia fatto il grafico di P in funzione di v a T fissata. Per determinarlo, dobbiamo eliminare la presenza di z attraverso l'equazione:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{\Lambda^3} g_{3/2}(z) + \frac{1}{V} \frac{z}{1-z}$$

Supponiamo di essere in uno stato di condensazione; allora si deve avere $z = 1$, e dunque P è costante fino a v_c ; oltre esso bisogna sfruttare quest'equazione per ricavare z e sostituirlo (non è un'impresa facile). Risulta:

INSERIRE IMMAGINE

Se aumentiamo la temperatura, il *plateaux* (ossia la zona in cui la funzione è costante) diventa più breve; questo fatto è del tutto analogo a ciò che succede in una transizione liquido-vapore di un'isoterma.

INSERIRE IMMAGINE

Il punto in corrispondenza di v_c è, per la funzione, un punto di non analiticità, indotta dal limite $V \rightarrow \infty$. Supponiamo infatti di non eseguire il limite termodinamico (consideriamo V grande ma non infinito); allora tutto il discorso iniziale non avrebbe portato al fatto che si deve avere $z \rightarrow 1$, a volumi e temperature finiti. In questo caso, il grafico di P in funzione di v non avrebbe avuto il *plateaux*:

INSERIRE IMMAGINE

Il limite termodinamico, invece, ci permette di capire con precisione dove avviene la condensazione (non è solo un fatto matematico).

Nel contesto grancanonico, $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \mathcal{Z}(z, V, T)$, z e β sono considerati indipendenti. Dunque:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{PV}{kT} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \begin{pmatrix} \frac{V}{\Lambda^3} f_{5/2}(z) & FD \\ \frac{V}{\Lambda^3} g_{5/2}(z) & BE \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} PV & FD \\ \frac{3}{2} PV & BE \end{pmatrix}$$

ove l'ultimo passaggio è dovuto al fatto che, poiché $\Lambda^3 \propto \beta^{3/2}$, allora $-\frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\Lambda^3} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\Lambda^3} \frac{3}{2}$. Si tratta di un risultato identico a quello classico, per un gas ideale.

Esercizio: In due dimensioni, un sistema di bosoni può condensare?

Soluzione: No: certe transizioni che avvengono in tre dimensioni possono non avvenire in un numero diverso di dimensioni. Vediamo meglio.

In due dimensioni, se il sistema è vincolato in un quadrato di lato L e area $A = L^2$:

$$\begin{aligned} \vec{p} &= \left(n_x \frac{h}{L}, n_y \frac{h}{L} \right) & \frac{PA}{kT} &= \ln \mathcal{Z} = -\sum_{\vec{p}} \ln \left(1 - ze^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} \right) = -\frac{A}{h^2} \int \ln \left(1 - ze^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m}} \right) d^2 p - \ln(1-z) = \\ &= \frac{A}{h^2} \int \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^\ell}{\ell} e^{-\beta \frac{\vec{p}^2}{2m} \ell} d^2 p - \ln(1-z) = \frac{A}{\Lambda^2} \sum_{\ell=1}^{\infty} \frac{z^\ell}{\ell} - \ln(1-z) \Rightarrow \frac{P}{kT} = \frac{1}{\Lambda^2} g_2(z) - \frac{1}{A} \ln(1-z) \end{aligned}$$

Dunque:

$$\frac{1}{v} = \frac{\langle N \rangle}{A} := \frac{1}{a} \quad \frac{1}{a} = \frac{1}{\Lambda^2} g_1(z) + \frac{1}{A} \frac{z}{1-z}$$

Ora, $g_1(z) = -\ln(1-z)$, dunque:

INSERIRE IMMAGINE

Stavolta, g_1 diverge in $z = 1$, e pertanto fissato Λ^2/a non si potrà mai avere $z = 1$, nel limite termodinamico: la condensazione non può avvenire.

È un fatto molto generale dei fenomeni di transizione di fase quello di poter avvenire solo in determinate dimensioni.