

Leonardo Angelini

# Meccanica Quantistica: problemi scelti

II edizione  
Ulteriori problemi

2 ottobre 2023

Springer



---

## Indice

<b>1</b>	<b>Operatori e funzioni d'onda</b> .....	1
1.1	Misura e probabilità (I) .....	1
1.2	Misura e probabilità (II) .....	2
1.3	Cosa ci dice una funzione d'onda? .....	4
<b>2</b>	<b>Sistemi unidimensionali</b> .....	7
2.1	Barriera di potenziale mobile .....	7
<b>3</b>	<b>Sistemi in 2D e 3D e Momento angolare</b> .....	9
3.1	Sviluppo delle onde piane in onde sferiche .....	9
3.2	Calcolo dei valori di attesa di $\frac{1}{r^n}$ per $n = 1, 2, 3$ negli stati stazionari dell'atomo d'idrogeno. ....	11
<b>4</b>	<b>Spin</b> .....	13
4.1	Misure di spin su un fermione II .....	13
<b>5</b>	<b>Evoluzione temporale</b> .....	15
5.1	Evoluzione temporale di una particella libera .....	15
5.2	Oscillatore Armonico (IV) .....	17
5.3	Fermione in campo magnetico (VII) .....	19
<b>6</b>	<b>Teoria Perturbativa indipendente dal tempo</b> .....	21
6.1	Due particelle su un segmento in presenza di potenziale $\delta$ .....	21
6.2	Oscillatore armonico tridimensionale: accoppiamento tra due gradi di libertà .....	22
6.3	Oscillatore armonico bidimensionale: accoppiamento tra i gradi di libertà .....	24
6.4	Atomo d'idrogeno in campo esterno .....	25
<b>7</b>	<b>Particelle identiche</b> .....	29
7.1	Rapporto tra stati simmetrici e stati antisimmetrici .....	29
7.2	Particelle identiche in potenziale elastico perturbato .....	29

<b>8</b>	<b>Approssimazione WKB</b> .....	33
8.1	Atomo idrogenoide .....	33
<b>9</b>	<b>Metodo Variazionale</b> .....	37
9.1	Stato fondamentale e primo stato eccitato dell'oscillatore armonico .	37
9.2	Stato fondamentale dell'atomo d'idrogeno .....	39
9.3	Stato fondamentale del mezzo oscillatore armonico .....	41
9.4	Metodo Variazionale e teorema del Viriale .....	44
<b>A</b>	<b>Formule utili</b> .....	45
A.1	Integrali di uso frequente .....	45
A.1.1	Integrali Gaussiani .....	45
A.1.2	Integrali con funzioni esponenziali .....	46
A.2	Equazione di continuità .....	47
A.3	Oscillatore armonico .....	47
A.3.1	Trattazione operatoriale .....	47
A.3.2	Trattazione nella rappresentazione X .....	48
A.4	Cambiamento di coordinate .....	48
A.5	Momento Angolare .....	48
A.5.1	Trattazione operatoriale .....	48
A.5.2	Armoniche Sferiche .....	49
A.6	Equazione di Schrödinger in coordinate sferiche .....	50
A.6.1	L'equazione radiale .....	50
A.7	Funzioni di Bessel sferiche .....	51
A.7.1	Funzioni di Bessel sferiche di I e II specie .....	51
A.7.2	Funzioni di Hankel sferiche .....	52
A.8	Le prime autofunzioni dell'atomo d'idrogeno .....	53
A.9	Spin .....	53
A.9.1	Matrici di Pauli .....	53
A.9.2	Relazioni utili .....	53
A.10	Perturbazioni indipendenti dal tempo .....	53
A.11	Perturbazioni istantanee .....	54
A.12	Perturbazioni dipendenti dal tempo .....	54
A.13	Approssimazione di Born .....	55
A.14	Metodo WKB .....	55
	Riferimenti bibliografici .....	57

## Operatori e funzioni d'onda

### 1.1 Misura e probabilità (I)

Consideriamo un sistema fisico i cui stati occupano uno spazio di Hilbert di dimensione 3. Fissata la base  $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$ , supponiamo che un'osservabile  $\mathcal{A}$  sia rappresentata dalla matrice

$$\mathcal{A} = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

e l'Hamiltoniano dalla matrice

$$\mathcal{H} = \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{pmatrix}.$$

Se al tempo  $t = 0$  lo stato del sistema è autostato di  $\mathcal{A}$  corrispondente all'autovalore  $\hbar$ , si determini la probabilità che al tempo  $t > 0$  la misura di  $\mathcal{A}$  dia ancora il valore  $\hbar$ .

#### Soluzione

Con brevi calcoli, si trova che gli autovalori di  $\mathcal{A}$  sono  $0, +\hbar$  e  $-\hbar$  e che i corrispondenti autovettori sono dati da

$$\psi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \psi^{(+\hbar)} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix} \quad \psi^{(-\hbar)} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Lo stato iniziale del sistema è, quindi, rappresentato dal vettore

$$\psi(t=0) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Dette  $\psi_1, \psi_2, \psi_3$  le componenti dello stato, la sua evoluzione è data dall'equazione di Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{pmatrix} = \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \end{pmatrix},$$

cioè

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \psi_1(t) &= -\frac{\omega}{\sqrt{2}} \psi_2(t) \\ \frac{d}{dt} \psi_2(t) &= \frac{\omega}{2} [\psi_1(t) - \psi_3(t)] \\ \frac{d}{dt} \psi_3(t) &= \frac{\omega}{\sqrt{2}} \psi_2(t) \end{aligned}$$

Derivando ancora la seconda equazione, si ottiene

$$\frac{d^2}{dt^2} \psi_2(t) = -\omega^2 \psi_2(t),$$

la cui soluzione compatibile con le condizioni iniziali è data da

$$\psi_2(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \omega t.$$

Sostituendo nella prima e nella terza equazione si ottiene per integrazione, sempre tenendo conto delle condizioni iniziali,

$$\begin{aligned} \psi_1(t) &= \frac{1}{2} (1 - \sin \omega t) \\ \psi_3(t) &= \frac{1}{2} (1 + \sin \omega t). \end{aligned}$$

La probabilità richiesta si ottiene proiettando la  $\psi(t)$  sullo stato iniziale:

$$P_{\mathcal{A}=1}(t) = |\langle \psi(t=0) | \psi(t) \rangle|^2 = \left| \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} (1 - \sin \omega t) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \omega t \\ \frac{1}{2} (1 + \sin \omega t) \end{pmatrix} \right|^2 = \cos^4 \frac{\omega t}{2}.$$

## 1.2 Misura e probabilità (II)

Consideriamo un sistema fisico i cui stati occupano uno spazio di Hilbert di dimensione 3. Fissata la base  $\{|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle\}$ , supponiamo che un'osservabile  $\mathcal{A}$  sia rappresentata dalla matrice

$$\mathcal{A} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix},$$

e l'Hamiltoniano dalla matrice

$$\mathcal{H} = \frac{\hbar\omega}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 & i & 0 \\ -i & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{pmatrix}.$$

- a) Se al tempo  $t = 0$  lo stato del sistema è autostato di  $\mathcal{A}$  corrispondente all'autovalore 0, si determini la probabilità che al tempo  $t > 0$  la misura di  $\mathcal{A}$  dia ancora il valore 0.
- b) Si determini la probabilità dello stesso evento qualora si sia misurata l'energia in un istante  $\tau$  con  $0 < \tau < t$ .

### Soluzione

- a) Come nel problema precedente 1.1, si trova che gli autovalori di  $\mathcal{A}$  sono 0,  $+\hbar$  e  $-\hbar$  e che i corrispondenti autovettori sono dati da

$$\psi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \psi^{(+\hbar)} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix} \quad \psi^{(-\hbar)} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -\sqrt{2} \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Lo stato iniziale del sistema è, quindi, rappresentato dal vettore

$$\psi(t=0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

Dato che è presente una misura dell'energia, è necessario risolvere l'equazione agli autovalori per l'Hamiltoniano. Si trovano gli autovalori 0,  $+\hbar\omega$  e  $-\hbar\omega$  e i corrispondenti autovettori:

$$\phi^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \phi^{(+\hbar\omega)} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i\sqrt{2} \\ -1 \end{pmatrix} \quad \phi^{(-\hbar\omega)} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i\sqrt{2} \\ -1 \end{pmatrix}.$$

Si vede immediatamente che lo stato iniziale si esprime come combinazione lineare degli autovettori di  $\mathcal{H}$  nella forma

$$\psi(t=0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \phi^{(+\hbar\omega)} + \phi^{(-\hbar\omega)} \right).$$

Pertanto, al tempo  $t$  lo stato sarà diventato

$$\psi(t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \phi^{(+\hbar\omega)} e^{-i\omega t} + \phi^{(-\hbar\omega)} e^{i\omega t} \right) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos \omega t \\ -\sqrt{2} \sin \omega t \\ -\cos \omega t \end{pmatrix}.$$

La probabilità richiesta si ottiene proiettando la  $\psi(t)$  sullo stato iniziale:

$$P_{\mathcal{A}=0}(t) = |\langle \psi(t=0) | \psi(t) \rangle|^2 = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \cos \omega t \\ -\sqrt{2} \sin \omega t \\ -\cos \omega t \end{pmatrix} \right|^2 = \cos^2 \omega t.$$

- b) Poiché non conosciamo il risultato della misura intermedia di energia, dobbiamo sommare le probabilità dei due possibili risultati (lo stato iniziale non ha componente 0 di energia) della misura di energia. Avremo quindi, tenendo conto che, dopo la misura di energia, il sistema si troverà in uno stato stazionario,

$$\begin{aligned} P_{\mathcal{A}=0}(t) &= \\ &= P_{\psi(\tau)}(E = +\hbar\omega, \tau) \cdot P_{\phi(+\hbar\omega)}(\mathcal{A} = 0, t) + P_{\psi(\tau)}(E = -\hbar\omega, \tau) \cdot P_{\phi(-\hbar\omega)}(\mathcal{A} = 0, t) = \\ &= \frac{1}{2}. \end{aligned}$$



### 1.3 Cosa ci dice una funzione d'onda?

(Il problema 1.6 è stato riscritto per esplicitare meglio il significato della funzione d'onda.)

- a) Si sa che ad un certo istante una particella è descritta dalla funzione d'onda

$$\psi(x) = A \cos kx$$

Si può concludere che si trova in uno stato di impulso definito? Si tratta di una particella libera?

- b) Si consideri un'altra particella, lo stato della quale è descritto dalla funzione d'onda

$$\psi(x, t) = A e^{-\frac{\omega}{2} \left[ \frac{m}{\hbar} x^2 + it \right]}.$$

A quale potenziale essa è sottoposta?

#### Soluzione

- a) La funzione d'onda è la sovrapposizione di due autofunzioni dell'impulso. Infatti

$$\psi(x) = \frac{A}{2} \left( e^{ikx} + e^{-ikx} \right)$$

rappresenta la sovrapposizione di due stati con impulso  $p = \hbar k$  e  $p = -\hbar k$ . Poiché essi hanno uguali ampiezze sono equiprobabili. È definita invece l'energia  $E = \frac{p^2}{2m}$ . Per quanto riguarda la domanda se la particella è libera, ad essa non si può dare una risposta. Essa potrebbe essere autofunzione di un'Hamiltoniano in



assenza di potenziale. Ciononostante, occorre notare che questa funzione d'onda specifica lo stato di un sistema ad un certo istante, non la dinamica del sistema stesso. La dinamica è, invece, specificata dall'Hamiltoniano, che, in questo caso, non è noto.

- b) In quest'altro caso la funzione d'onda contiene anche la dipendenza temporale. Poiché tale dipendenza è governata dall'Hamiltoniano, ci si aspetta che contenga l'informazione sul potenziale. Infatti, imponendo che la funzione d'onda sia soluzione dell'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \mathcal{H}\psi(x, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) + V(x)\psi(x, t).$$

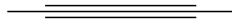
Calcoliamo le derivate

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) &= -i \frac{\omega}{2} \psi(x, t) \\ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x, t) &= \left[ -\frac{m\omega}{\hbar} + \left( \frac{m\omega}{\hbar} x \right)^2 \right] \psi(x, t) \end{aligned}$$

e le sostituiamo nell'equazione di Schrödinger. Otteniamo l'espressione per il potenziale

$$V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$$

il potenziale dell'oscillatore armonico.





## Sistemi unidimensionali

---

### 2.1 Barriera di potenziale mobile

Trovare la funzione d'onda di una particella di massa  $m$  che procede, provenendo da  $-\infty$  con impulso  $p$ , verso una barriera infinita che si muove in direzione opposta con velocità  $V$ .

#### Soluzione

L'energia potenziale, e quindi l'Hamiltoniano, dipende dal tempo. Non dobbiamo quindi risolvere l'equazione stazionaria, ma l'equazione di Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x, t) \right] \psi(x, t).$$

La funzione d'onda si deve annullare nel punto in cui si trova la barriera infinita. Supponiamo che la barriera all'istante  $t = 0$  si trovi nell'origine del sistema di riferimento. Il suo moto è dato da  $x = Vt$  con  $V < 0$ . Per ogni  $x < Vt$  l'energia potenziale è nulla e una soluzione è data da  $e^{i \frac{px - Et}{\hbar}}$ , dove  $E$  è l'energia cinetica  $\frac{p^2}{2m}$ . Come sappiamo, la presenza della barriera determinerà nella funzione d'onda, oltre al termine di onda incidente sulla barriera, anche un termine di riflessione. Questo termine, tuttavia, non può corrispondere alla stessa energia cinetica del termine incidente, perchè, in tal caso, la funzione d'onda complessiva non potrebbe soddisfare condizioni al contorno dipendenti dal tempo. Ricordiamo che nell'analogo urto classico, la particella incidente torna indietro con un impulso aumentato di  $2mV$ . Consideriamo quindi un'onda riflessa relativa a differenti energia  $E'$  ed impulso  $p'$ :

$$\psi(x, t) = e^{i \frac{px - Et}{\hbar}} - e^{i \frac{p'x - E't}{\hbar}}.$$

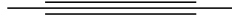
Perché la funzione d'onda si annulli in  $x = Vt$ , occorre che

$$pVt - Et = p'Vt - E't,$$

cioè

$$pV - \frac{p^2}{2m} = p'V - \frac{p'^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad V(p-p') = \frac{p^2 - p'^2}{2m} \quad \Rightarrow \quad p' = 2mV - p,$$

che è il valore dell'impulso delle particelle riflesse nel caso classico.



## Sistemi in 2D e 3D e Momento angolare

### 3.1 Sviluppo delle onde piane in onde sferiche

Nel caso di una particella libera l'equazione di Schrödinger in coordinate sferiche ha soluzioni

$$\psi_{\ell,m}(r, \theta, \phi) = a_{\ell,m} j_{\ell}(kr) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad (3.1)$$

che sono dette onde sferiche e costituiscono un sistema ortonormale completo comune alle variabili compatibili  $\mathcal{H}$ ,  $L^2$  ed  $L_z$ . In coordinate cartesiane le soluzioni sono le onde piane

$$\psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{\frac{3}{2}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad \text{dove } k = \frac{p}{\hbar},$$

le quali costituiscono un sistema ortonormale completo comune alle variabili compatibili  $\mathcal{H}$  e  $\mathbf{p}$ .

Deve, quindi, essere possibile ottenere un'onda piana come sovrapposizione di onde sferiche corrispondenti alla stessa energia  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ :

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} a_{\ell,m} j_{\ell}(kr) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad (3.2)$$

Scegliendo l'asse  $z$  lungo la direzione del vettore d'onda  $\mathbf{k}$ , determinare i coefficienti dello sviluppo (3.2) imponendo che le due espressioni abbiano gli stessi andamenti asintotici in  $r$ .

#### Soluzione

Scegliendo l'asse  $z$  lungo la direzione del vettore d'onda  $\mathbf{k}$ , l'onda piana diventa  $e^{ikr \cos\theta}$ , che non dipende da  $\phi$ . Anche il secondo membro non deve dipendere da  $\phi$  e, poiché è una sovrapposizione di funzioni linearmente indipendenti, questo può avvenire solo se ad essa contribuiscono solo i termini con  $m = 0$ , i quali non dipendono da  $\phi$ . Le armoniche sferiche per  $m = 0$  sono date da:

$$Y_{\ell,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}} P_{\ell}(\cos \theta)$$

e quindi la (3.2) si riduce a

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{\ell=0}^{\infty} a_{\ell} j_{\ell}(kr) P_{\ell}(\cos \theta)$$

dove abbiamo inglobato le varie costanti in  $a_{\ell}$ .

Per determinare i coefficienti  $a_{\ell}$  moltiplichiamo ambo i membri per  $P_{\ell}(\cos \theta)$  e integriamo su  $\cos \theta$ . Utilizzando la relazione di ortonormalità dei Polinomi di Legendre (A.34) si ottiene

$$\int_{-1}^{+1} dz P_{\ell}(z) e^{ikrz} = \frac{2a_{\ell}}{2\ell+1} j_{\ell}(kr) \quad (3.3)$$

Confrontiamo gli andamenti asintotici in  $r$  di entrambi i membri. Lo sviluppo in serie del primo membro della (3.3) può essere ottenuto iterando integrazioni per parti:

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{+1} dz P_{\ell}(z) e^{ikrz} &= \frac{1}{ikr} \left[ e^{ikrz} P_{\ell}(z) \right]_{-1}^{+1} - \frac{1}{ikr} \int_{-1}^{+1} dz P'_{\ell}(z) e^{ikrz} = \\ &= \frac{1}{ikr} \left[ e^{ikrz} P_{\ell}(z) \right]_{-1}^{+1} - \frac{1}{ikr} \left\{ \frac{1}{ikr} \left[ e^{ikrz} P'_{\ell}(z) \right]_{-1}^{+1} - \frac{1}{ikr} \int_{-1}^{+1} dz P''_{\ell}(z) e^{ikrz} \right\} = \\ &= \frac{1}{ikr} \left[ e^{ikrz} P_{\ell}(z) \right]_{-1}^{+1} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r}\right)^2 = \frac{1}{ikr} \left[ e^{ikr} - e^{i\pi\ell} e^{-ikr} \right] + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r}\right)^2 = \\ &= \frac{2}{kr} e^{\frac{i\pi\ell}{2}} \sin\left(kr - \frac{\pi\ell}{2}\right) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r}\right)^2, \end{aligned}$$

dove abbiamo utilizzato la proprietà dei polinomi di Legendre (A.35).

Per l'andamento asintotico del secondo membro della (3.3) usiamo la (A.58), e quindi dalla (3.3) otteniamo

$$\frac{2}{kr} i^{\ell} \sin\left(kr - \frac{\pi\ell}{2}\right) = \frac{2a_{\ell}}{2\ell+1} \frac{1}{kr} \cos\left(kr - \frac{\ell+1}{2} \pi\right),$$

dalla quale, semplificando, ricaviamo l'espressione per gli  $a_{\ell}$ :

$$a_{\ell} = i^{\ell} (2\ell+1). \quad (3.4)$$

Otteniamo così lo sviluppo delle onde piane in onde sferiche

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{\ell=0}^{\infty} i^{\ell} (2\ell+1) j_{\ell}(kr) P_{\ell}(\cos \theta). \quad (3.5)$$



### 3.2 Calcolo dei valori di attesa di $\frac{1}{r^n}$ per $n = 1, 2, 3$ negli stati stazionari dell'atomo d'idrogeno.

Utilizzando il Teorema di Feynman-Hellmann (problema [1])

$$\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle = \frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda}, \quad (3.6)$$

calcolare i valori di attesa di  $\frac{1}{r^n}$  per  $n = 1, 2, 3$  negli stati stazionari dell'atomo d'idrogeno.

#### Soluzione

a) **Calcolo di  $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{n,\ell}$**

Usiamo come parametro la costante di struttura fine  $\alpha$ , che nell'hamiltoniano dell'atomo d'idrogeno è presente solo nel termine di energia potenziale coulombiana:

$$V_{coul}(r) = -\frac{e^2}{r} = -\frac{\hbar c \alpha}{r}.$$

Applicando il teorema si ha:

$$\left\langle \frac{\partial \mathcal{H}(\alpha)}{\partial \alpha} \right\rangle_{n,\ell} = \left\langle -\frac{\hbar c}{r} \right\rangle_{n,\ell} = \frac{\partial E_n(\alpha)}{\partial \alpha} = -\frac{mc^2 \alpha}{n^2},$$

dalla quale si ottiene

$$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{n,\ell} = \frac{mc\alpha}{\hbar n^2} = -2 \frac{E_n}{\hbar c \alpha} = -\frac{2E_n}{e^2}$$

e, infine, si ha il risultato (che sarà utilizzato nel calcolo delle correzioni di struttura fine):

$$\left\langle \frac{e^2}{r} \right\rangle_{n,\ell} = -2E_n. \quad (3.7)$$

b) **Calcolo di  $\left\langle \frac{1}{r^2} \right\rangle_{n,\ell}$**

Questa volta usiamo come parametro il numero quantico  $\ell$ , che nell'hamiltoniano dell'atomo d'idrogeno è presente solo nel termine di potenziale centrifugo:

$$V_\ell(r) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2mr^2}.$$

Dal teorema di F-H otteniamo

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}(\ell)}{\partial \ell} \right\rangle_{n,\ell} &= \frac{\hbar^2}{2m} \left\langle \frac{2\ell + 1}{r^2} \right\rangle_{n,\ell} = \\ &= \frac{\partial E_n(\ell)}{\partial \ell} = \frac{\partial}{\partial \ell} \left( -\frac{1}{2} mc^2 \alpha^2 \frac{1}{(n_r + \ell + 1)^2} \right) = \frac{1}{2} mc^2 \alpha^2 \frac{2}{n^3}, \end{aligned}$$

dalla quale si ricava il risultato (anch'esso utilizzato nel calcolo delle correzioni di struttura fine)

$$\left\langle \frac{e^4}{r^2} \right\rangle_{n,\ell} = 8(E_n)^2 \frac{n}{2\ell + 1}. \quad (3.8)$$

c) **Calcolo di**  $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{n,\ell}$

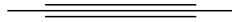
Questo calcolo deriva dal risultato precedente grazie al fatto che in uno stato stazionario la forza media deve essere nulla. Per rendersene conto, basta scrivere il valore d'attesa dell'impulso in questo stato; si comprende immediatamente che esso non viene modificato dall'evoluzione temporale e, pertanto, la sua derivata rispetto al tempo, che è appunto la forza media, deve annullarsi. Nel nostro caso la forza è data da:

$$F(r) = -\frac{dV(r)}{dr} = -\frac{d}{dr} \left( -\frac{e^2}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2mr^2} \right) = -\frac{e^2}{r^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{mr^3}.$$

Imponendo che  $\langle F(r) \rangle_{n,\ell} = 0$  e utilizzando il valor medio di  $\frac{1}{r^2}$  appena calcolato si ottiene

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_{n,\ell} = \left\langle \frac{e^2}{r^2} \right\rangle_{n,\ell} \frac{m}{\hbar^2 \ell(\ell + 1)} = \frac{1}{a_0^3} \frac{1}{n^3 \ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell + 1)} \quad (3.9)$$

(risultato utilizzato per le correzioni dovute all'interazione spin-orbita).





## Spin

### 4.1 Misure di spin su un fermione II

Si consideri una particella di spin  $\frac{1}{2}$  che si trova nell'autostato della componente  $x$  dello spin con autovalore  $+\frac{\hbar}{2}$ . Qual è la probabilità che la misura di  $\cos \alpha S_x + \sin \alpha S_y$  dia come risultato  $+\frac{\hbar}{2}$ ?

#### Soluzione

Utilizziamo la rappresentazione in cui  $S_z$  è diagonale. In questa rappresentazione  $S_x$  si scrive (A.72)

$$S_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

I suoi autovettori si calcolano facilmente e si trova che quello corrispondente all'autovalore  $+\frac{\hbar}{2}$ , lo stato iniziale della particella, è dato da

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

La componente dello spin che vogliamo misurare è data da

$$S_\alpha = \frac{\hbar}{2} \left[ \cos \alpha \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + \sin \alpha \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \right] = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\alpha} \\ e^{i\alpha} & 0 \end{pmatrix}.$$

Naturalmente i suoi autovalori sono ancora  $\pm \frac{\hbar}{2}$  e, detti  $\psi_\pm$  i corrispondenti autovettori, si trova

$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\alpha}{2}} \\ e^{i\frac{\alpha}{2}} \end{pmatrix}.$$

La probabilità richiesta è data dal modulo quadro della proiezione di  $\psi$  su  $\psi_+$ , cioè

$$P \left( S_\alpha = \frac{\hbar}{2} \right) = \left| \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\alpha}{2}} & e^{i\frac{\alpha}{2}} \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \right|^2 = \left| \frac{e^{-i\frac{\alpha}{2}} + e^{i\frac{\alpha}{2}}}{2} \right|^2 = \cos^2 \frac{\alpha}{2}$$


---



## Evoluzione temporale

### 5.1 Evoluzione temporale di una particella libera

Considerare una particella libera in una dimensione.

- Calcolare l'espressione dell'operatore di evoluzione (propagatore) nella rappresentazione della posizione.
- Supporre che all'istante  $t' = 0$  la particella sia descritta da un pacchetto d'onda gaussiano

$$\psi(x, t' = 0) = \frac{1}{\sqrt{2\Delta^2\pi}} e^{ik_0x - \frac{x^2}{4\Delta^2}} \quad (5.1)$$

corrispondente ad una indeterminazione sulla posizione  $\Delta x = \Delta$  e sull'impulso  $\Delta p = \frac{\hbar}{2\Delta}$ . Calcolare l'espressione della funzione d'onda ad un istante successivo  $t$  e far vedere che l'indeterminazione sulla posizione cresce (allargamento del pacchetto d'onda).

#### Soluzione

- Ricordiamo che il propagatore, quando l'Hamiltoniano non dipende dal tempo, è dato da

$$U(t, t') = e^{-i\frac{\mathcal{H}(t-t')}{\hbar}}.$$

Calcoliamo la sua espressione nella rappresentazione delle coordinate per una particella libera in una dimensione.

$$\begin{aligned} U(x, t, x', t') &= \langle x | e^{-i\frac{\mathcal{H}(t-t')}{\hbar}} | x' \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dp \langle x | e^{-i\frac{\mathcal{H}(t-t')}{\hbar}} | p \rangle \langle p | x' \rangle = \\ &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dp e^{i\frac{p(x-x')}{\hbar} - i\frac{p^2(t-t')}{2m\hbar}}. \end{aligned}$$

Ricordando il noto risultato per l'integrale gaussiano (A.8) si ottiene facilmente

$$U(x, t, x', t') = \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar i(t-t')}} e^{i\frac{m(x-x')^2}{2\hbar(t-t')}}.$$

- b) Applichiamo il risultato precedente al pacchetto d'onda gaussiano (5.1).  
Al tempo  $t$  avremo

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx' U(x, t, x', 0) \psi(x', 0) = \\ &= \frac{1}{\sqrt[4]{2\Delta^2\pi}} \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar t}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx' e^{ik_0 x' - \frac{x'^2}{4\Delta^2} + i\frac{m(x-x')^2}{2\hbar t}}.\end{aligned}$$

L'integrale può essere calcolato utilizzando ancora la formula (A.8), ponendo

$$\alpha = \frac{1}{4\Delta^2} - \frac{im}{2\hbar t} \quad \text{e} \quad \beta = i\left(k_0 - \frac{mx}{\hbar t}\right).$$

Si ottiene

$$\begin{aligned}\psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt[4]{2\Delta^2\pi}} \sqrt{\frac{m}{2\pi\hbar t}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{\frac{imx^2}{2\hbar t}} e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}} = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\sqrt{2\Delta^2\pi} \left(1 + i\frac{\hbar t}{2m\Delta^2}\right)}} e^{\frac{\beta^2}{4\alpha} + \frac{imx^2}{2\hbar t}}.\end{aligned}$$

Calcoliamo esplicitamente l'esponente:

$$\begin{aligned}\frac{\beta^2}{4\alpha} + \frac{imx^2}{2\hbar t} &= \frac{-\left(\frac{mx}{\hbar t} - k_0\right)^2}{4\Delta^2 \left(1 + i\frac{\hbar t}{2m\Delta^2}\right) \frac{m}{2i\hbar t\Delta^2}} + \frac{imx^2}{2\hbar t} = \\ &= \frac{-\left(\frac{mx}{\hbar t} - k_0\right)^2 \frac{2i\hbar t\Delta^2}{m} + \frac{imx^2}{2\hbar t} 4\Delta^2 \left(1 + i\frac{\hbar t}{2m\Delta^2}\right)}{4\Delta^2 \left(1 + i\frac{\hbar t}{2m\Delta^2}\right)} = \\ &= \frac{-x^2 - \frac{2i\hbar t\Delta^2}{m} k_0 \left(k_0 - \frac{2mx}{\hbar t}\right)}{4\Delta^2 \left(1 + i\frac{\hbar t}{2m\Delta^2}\right)} = \\ &= \frac{-x^2 + \frac{4i\Delta^2}{\hbar} p_0 \left(x - \frac{p_0 t}{2m}\right)}{4\Delta^2 \left(1 + i\frac{\hbar t}{2m\Delta^2}\right)} = \\ &= \frac{-x^2 + 2\frac{p_0 t}{m} x - \left(\frac{p_0 t}{m}\right)^2}{4\Delta^2 \left(1 + i\frac{\hbar t}{2m\Delta^2}\right)} + \frac{-2\frac{p_0 t}{m} x + \left(\frac{p_0 t}{m}\right)^2 + \frac{4i\Delta^2}{\hbar} p_0 \left(x - \frac{p_0 t}{2m}\right)}{4\Delta^2 \left(1 + i\frac{\hbar t}{2m\Delta^2}\right)} = \\ &= \frac{(x - p_0 t/m)^2}{4\Delta^2 \left(1 + i\frac{\hbar t}{2m\Delta^2}\right)} + i\frac{p_0}{\hbar} \left(x - \frac{p_0 t}{2m}\right).\end{aligned}$$

L'espressione finale per il pacchetto gaussiano al tempo  $t$  è

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{2\Delta^2\pi} \left(1 + i\frac{\hbar t}{2m\Delta^2}\right)}} e^{-\frac{(x - p_0 t/m)^2}{4\Delta^2 \left(1 + i\frac{\hbar t}{2m\Delta^2}\right)} + i\frac{p_0}{\hbar} \left(x - \frac{p_0 t}{2m}\right)}.$$

Questa espressione mostra che il pacchetto d'onda si sposta come un'onda piana di energia  $E = p_0^2/2m$ , modulata da un pacchetto gaussiano il cui valore di picco si sposta con  $x = p_0 t/m$ , il valore medio della posizione. Il valore medio dell'impulso rimane  $\langle p \rangle = p_0 = \hbar k_0$ . Infine, la distribuzione di probabilità per la posizione, che si ricava dal modulo quadro della funzione d'onda, mostra che l'incertezza sulla posizione varia nel tempo con la legge

$$\Delta x(t) = \Delta \sqrt{1 + \frac{\hbar^2 t^2}{4m\Delta^4}},$$

dando luogo al fenomeno conosciuto come allargamento del pacchetto d'onda.

## 5.2 Oscillatore Armonico (IV)

Al tempo  $t = 0$  la funzione d'onda di una particella di massa  $m$  che si muove nel potenziale armonico  $V(x) = \frac{1}{2} m\omega^2 x^2$  ha la forma

$$\psi(x, 0) = A e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \left[ \cos \beta H_0(\alpha x) + \frac{\sin \beta}{2\sqrt{2}} H_2(\alpha x) \right],$$

dove  $A$  e  $\beta$  sono parametri reali, gli  $H_n$  sono i polinomi di Hermite e  $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ .

- Determinare  $\psi(x, t)$ , l'espressione della funzione d'onda nel corso del tempo.
- Determinare i possibili risultati di una misura di energia e le probabilità relative.
- Determinare il valore di attesa di  $x$  al tempo  $t = 0$  e come cambia nel corso del tempo.

### Soluzione

- Detto  $\phi_n(x)$  le autofunzioni dell'Hamiltoniano ed  $E_n$  i relativi autovalori, se sviluppiamo  $\psi(x, 0)$  in termini delle  $\phi_n(x)$ ,

$$\psi(x, 0) = \sum_n c_n \phi_n(x),$$

sappiamo che l'evoluzione temporale della funzione d'onda è data da

$$\psi(x, t) = \sum_n c_n \phi_n(x) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}}.$$

I coefficienti dello sviluppo  $c_n$  sono dati da

$$c_n = \int dx \phi_n^*(x) \psi(x, 0).$$

Ricordiamo che le autofunzioni dell'Hamiltoniano dell'oscillatore armonico sono date da (A.20)

$$\phi_n(x) = N_n e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} H_n(\alpha x) \quad \text{con} \quad \alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} \quad \text{e} \quad N_n = \left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}}$$

Calcoliamo i coefficienti  $c_n$ .

$$c_n = \int_{-\infty}^{+\infty} dx N_n e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} H_n(\alpha x) \cdot A e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}} \left[ \cos \beta H_0(\alpha x) + \frac{\sin \beta}{2\sqrt{2}} H_2(\alpha x) \right].$$

Introducendo la variabile  $\xi = \alpha x$  otteniamo

$$c_n = \frac{N_n A}{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{-\xi^2} H_n(\xi) \left[ \cos \beta H_0(\xi) + \frac{\sin \beta}{2\sqrt{2}} H_2(\xi) \right].$$

I polinomi di Hermite sono normalizzati secondo la relazione (A.22)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{n,m},$$

per cui tutti i  $c_n$  sono nulli, tranne

$$c_0 = \frac{N_0 A \sqrt{\pi}}{\alpha} \cos \beta \quad \text{e} \quad c_2 = \frac{N_2 A \sqrt{\pi}}{\alpha} 2\sqrt{2} \sin \beta.$$

Pertanto, per  $t > 0$  si ha

$$\psi(x, t) = \frac{A\sqrt{\pi}}{\alpha} \left[ N_0 \cos \beta \phi_0(x) e^{-i\frac{E_0 t}{\hbar}} + N_2 \sin \beta 2\sqrt{2} \phi_2(x) e^{-i\frac{E_2 t}{\hbar}} \right],$$

e, poiché  $N_0 = \left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}}$  e  $N_2 = \left(\frac{\alpha^2}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{2\sqrt{2}}$ , si ha, infine,

$$\psi(x, t) = A \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{1}{4}} \left[ \cos \beta \phi_0(x) e^{-i\frac{E_0 t}{\hbar}} + \sin \beta \phi_2(x) e^{-i\frac{E_2 t}{\hbar}} \right],$$

- b) Siccome nello sviluppo di  $\psi(x, t)$  in autofunzioni dell'energia sono presenti solo  $\phi_0(x)$  e  $\phi_2(x)$ , gli unici risultati di una misura di energia sono  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$  e  $E_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega$ . La probabilità relativa di ottenere questi valori è

$$\frac{P_0}{P_2} = \frac{\cos^2 \beta}{\sin^2 \beta} = \cot^2 \beta.$$

Questo risultato è indipendente dal tempo.

- c) La funzione d'onda  $\psi(x, t)$  è combinazione lineare di autofunzioni pari. Pertanto il valore di attesa della coordinata è nullo in qualsiasi istante:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi^*(x, t) x \psi(x, t) = 0$$


---

### 5.3 Fermione in campo magnetico (VII)

Una particella di massa infinita e di spin  $\frac{1}{2}$  con momento magnetico  $\boldsymbol{\mu} = g\mathbf{S}$ , dove  $\mathbf{S}$  è lo spin, è posta in un campo magnetico costante diretto lungo l'asse  $z$ . All'istante  $t = 0$ , la probabilità di trovare  $S_z = \frac{\hbar}{2}$  è  $\frac{1}{3}$ . Qual è all'istante  $t = 0$  il massimo valore che  $S_x$  può assumere? Se  $S_x$  ha tale valore in  $t = 0$ , quale sarà il suo valore all'istante generico  $t$ ?

Si risponda a questo quesito sia nello schema di Schrödinger che in quello di Heisemberg?

#### Soluzione

L'Hamiltoniano del sistema, trascurando il termine cinetico, è

$$\mathcal{H} = -g\mathbf{S} \cdot \mathbf{B} = -\frac{gB\hbar}{2}\sigma_z = -\hbar\omega\sigma_z \quad \text{dove} \quad \omega = \frac{gB}{2}.$$

All'istante iniziale lo stato della particella è determinato a meno di una fase  $\alpha$ :

$$|\psi(0)\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|+\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}e^{i\alpha}|-\rangle.$$

Calcoliamo il valor medio che  $S_x$  assume in questo stato nella rappresentazione di  $S^2$  e  $S_z$ :

$$\langle S_x \rangle_{t=0} = \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{1}{3}} \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2}e^{-i\alpha} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \sqrt{2}e^{i\alpha} \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{3}\hbar \cos \alpha,$$

che è massimo per  $\alpha = 0$ , così che lo stato iniziale è dato da

$$|\psi(0)\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}|+\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|-\rangle.$$

Usando lo schema di Schrödinger per l'evoluzione del generico stato si ottiene:

$$|\psi(t)\rangle = e^{-i\frac{\mathcal{H}t}{\hbar}}|\psi(0)\rangle = \sqrt{\frac{1}{3}}e^{i\omega t}|+\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}e^{-i\omega t}|-\rangle,$$

dal quale possiamo calcolare il valor medio che  $S_x$  al tempo  $t$ :

$$\langle S_x \rangle_t = \frac{\hbar}{2}\sqrt{\frac{1}{3}} \begin{pmatrix} e^{-i\omega t} & \sqrt{2}e^{+i\omega t} \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{+i\omega t} \\ \sqrt{2}e^{-i\omega t} \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{2}}{3}\hbar \cos 2\omega t.$$

Usando l'equazione di Heisemberg per  $S_x$  ed  $S_y$  si ha:

$$\langle \dot{S}_x \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\mathcal{H}, S_x] \rangle = -2\frac{i\omega}{\hbar} \langle [S_z, S_x] \rangle = 2\omega \langle S_y \rangle;$$

$$\langle \dot{S}_y \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\mathcal{H}, S_y] \rangle = -2\frac{i\omega}{\hbar} \langle [S_z, S_y] \rangle = -2\omega \langle S_x \rangle;$$

Derivando la prima equazione e utilizzando la seconda, si ottiene

$$\langle \ddot{S}_x \rangle = 2\omega \langle \dot{S}_y \rangle = -4\omega^2 \langle S_x \rangle,$$

con condizioni iniziali

$$\langle S_x \rangle_{t=0} = \frac{\sqrt{2}}{3} \hbar$$

e

$$\langle \dot{S}_x \rangle_{t=0} = 2\omega \langle S_y \rangle_{t=0} = 0,$$

come può facilmente essere calcolato.

La soluzione generale dell'equazione è

$$\langle S_x \rangle_t = A \sin 2\omega t + B \cos 2\omega t$$

e, imponendo le condizioni iniziali, si ottiene  $A = 0$  e  $B = \frac{\sqrt{2}}{3} \hbar$  e, per  $\langle S_x \rangle_t$ , il medesimo risultato trovato nello schema di Schrödinger.



## Teoria Perturbativa indipendente dal tempo

### 6.1 Due particelle su un segmento in presenza di potenziale $\delta$

Due particelle non identiche, entrambe di massa  $m$ , sono confinate su un segmento di lunghezza  $L$ .

- Quali sono le funzioni d'onda dei tre stati di più bassa energia?
- Se interviene un potenziale di interazione  $V(x_1, x_2) = \lambda \delta(x_1 - x_2)$ , come si modificano i loro livelli di energia al I ordine in  $V$  e le autofunzioni all'ordine 0?

#### Soluzione

- Entrambe le particelle, non essendo fermioni identici, possono stare nel loro stato fondamentale. Per questo l'energia e la funzione d'onda dello stato fondamentale del sistema è dato da

$$E_{1,1} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{mL^2} \quad \psi_{1,1}(x_1, x_2) = \frac{2}{L} \sin \frac{\pi x_1}{L} \sin \frac{\pi x_2}{L}$$

Il primo stato eccitato, nel quale una particella è nello stato fondamentale e l'altra nel primo stato eccitato, è due volte degenere con energia e funzioni d'onda date da

$$E_{1,2} = E_{2,1} = \frac{5\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad \begin{aligned} \psi_{1,2}(x_1, x_2) &= \frac{2}{L} \sin \frac{\pi x_1}{L} \sin \frac{2\pi x_2}{L} \\ \psi_{2,1}(x_1, x_2) &= \frac{2}{L} \sin \frac{2\pi x_1}{L} \sin \frac{\pi x_2}{L} \end{aligned}$$

- In presenza del potenziale d'interazione il livello fondamentale del sistema è modificato al I ordine da

$$\begin{aligned} E_{1,1}^1 &= \langle \psi_{1,1} | V | \psi_{1,1} \rangle = \frac{4}{L^2} \lambda \int_0^L dx_1 \int_0^L dx_2 \sin^2 \frac{\pi x_1}{L} \sin^2 \frac{\pi x_2}{L} \delta(x_1 - x_2) = \\ &= \frac{4}{L^2} \lambda \int_0^L dx_1 \sin^4 \frac{\pi x_1}{L} = \frac{3\lambda}{2L} \end{aligned}$$

(Per questo e i successivi integrali utilizzare le formule di bisezione per abbassare le potenze delle funzioni trigonometriche.)

Per calcolare al prim'ordine la modifica del primo livello eccitato occorre calcolare gli autovalori della matrice dell'Hamiltoniano nel relativo autospazio. Calcoliamo prima gli elementi di matrice.

$$\begin{aligned} \{V\}_{1,1} = \{V\}_{2,2} &= \langle \psi_{1,2} | V | \psi_{1,2} \rangle = \\ &= \frac{4}{L^2} \lambda \int_0^L dx_1 \sin^2 \frac{\pi x_1}{L} \sin^2 \frac{2\pi x_1}{L} = \frac{\lambda}{L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \{V\}_{1,2} = \{V\}_{2,1} &= \langle \psi_{1,2} | V | \psi_{2,1} \rangle = \\ &= \frac{4}{L^2} \lambda \int_0^L dx_1 \left[ \sin \frac{\pi x_1}{L} \sin \frac{2\pi x_1}{L} \right]^2 = \frac{\lambda}{L} \end{aligned}$$

La matrice è

$$\begin{pmatrix} \frac{\lambda}{L} & \frac{\lambda}{L} \\ \frac{\lambda}{L} & \frac{\lambda}{L} \end{pmatrix}$$

con autovalori  $\frac{2\lambda}{L}$  e 0, e, rispettivamente, autovettori

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Le autofunzioni del I livello eccitato all'ordine zero, dalle quali partire per lo sviluppo perturbativo agli ordini superiori, sono, quindi

$$\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1,2}(x_1, x_2) + \psi_{2,1}(x_1, x_2)] \quad \text{e} \quad \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{1,2}(x_1, x_2) - \psi_{2,1}(x_1, x_2)]$$

## 6.2 Oscillatore armonico tridimensionale: accoppiamento tra due gradi di libertà

Una particella di massa  $m$  si muove nel potenziale tridimensionale di pulsazione  $\omega$ :

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2 + z^2).$$

Si introduca la perturbazione

$$\mathcal{H}_1(x, y) = \frac{1}{2} m \omega^2 \lambda x y.$$

- a) Si risolva il problema degli autovalori e degli autostati di  $\mathcal{H}_0$ .
- b) Si calcoli la correzione all'energia dello stato fondamentale dovuta a  $\mathcal{H}_1$  in teoria perturbativa al I e II ordine.
- c) Si calcoli la correzione all'energia del primo stato eccitato dovuta a  $\mathcal{H}_1$  in teoria perturbativa al I ordine.

**Soluzione**

a) Con ovvia assegnazione di simboli possiamo scrivere

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_0^x + \mathcal{H}_0^y + \mathcal{H}_0^z.$$

Quindi gli autovalori sono dati da

$$E_n^0 = \hbar\omega\left(n + \frac{3}{2}\right) \quad \text{dove} \quad n = n_x + n_y + n_z \quad \text{con} \quad n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots$$

e i relativi autostati, detti  $|n_x\rangle$ ,  $|n_y\rangle$  e  $|n_z\rangle$  gli autostati dell'oscillatore armonico unidimensionale per ciascuna delle tre direzioni, da

$$|n^0\rangle = |n_x, n_y, n_z\rangle = |n_x\rangle|n_y\rangle|n_z\rangle.$$

Vi è degenerazione se esistono più triple di numeri interi  $n_x, n_y, n_z$  la somma dei quali dà lo stesso valore di  $n$ .

b) Lo stato fondamentale, con energia  $E_0^0 = \frac{3}{2}\hbar\omega$ , è dato da

$$|0^0\rangle = |0, 0, 0\rangle = |0_x\rangle|0_y\rangle|0_z\rangle.$$

La correzione al I ordine è

$$E_0^1 = \langle 0^0 | \frac{1}{2}m\omega^2\lambda xy | 0^0 \rangle = \frac{1}{2}m\omega^2\lambda \langle 0_x | x | 0_x \rangle^2 = \frac{1}{2}m\omega^2\lambda \left( \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \langle 0 | 1 \rangle \right)^2 = 0$$

dove abbiamo usato le (A.18, A.19).

Al II ordine si ha, tenendo conto della (A.80):

$$\begin{aligned} E_0^2 &= \left( \frac{1}{2}m\omega^2\lambda \right)^2 \sum_{(n_x, n_y, n_z) \neq (0,0,0)} \frac{|\langle 0^0 | xy | m^0 \rangle|^2}{(0 - n_x - n_y - n_z)\hbar\omega} = \\ &= \left( \frac{1}{2}m\omega^2\lambda \right)^2 \sum_{(n_x, n_y) \neq (0,0)} \frac{|\langle 0_x | x | n_x \rangle \langle 0_y | y | n_y \rangle|^2}{(-n_x - n_y)\hbar\omega} = \\ &= \left( \frac{1}{2}m\omega^2\lambda \right)^2 \left( \frac{\hbar}{2m\omega} \right)^2 \frac{1}{-2\hbar\omega} = -\frac{\lambda^2}{32}\hbar\omega. \end{aligned}$$

c) Il primo livello eccitato di  $\mathcal{H}_0$  è degenere; ha energia  $E_1^0 = \frac{5}{2}\hbar\omega$  e ad essa corrispondono i tre stati

$$|1, 0, 0\rangle, |0, 1, 0\rangle, |0, 0, 1\rangle.$$

le correzioni sono quindi gli autovalori della matrice rappresentativa della perturbazione nel sottospazio relativo al livello, matrice che indichiamo sempre con il simbolo  $\mathcal{H}_1$ .

Si ha:

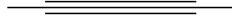
$$\mathcal{H}_1 = \begin{pmatrix} \langle 1, 0, 0 | \mathcal{H}_1 | 1, 0, 0 \rangle & \langle 1, 0, 0 | \mathcal{H}_1 | 0, 1, 0 \rangle & \langle 1, 0, 0 | \mathcal{H}_1 | 0, 0, 1 \rangle \\ \langle 0, 1, 0 | \mathcal{H}_1 | 1, 0, 0 \rangle & \langle 0, 1, 0 | \mathcal{H}_1 | 0, 1, 0 \rangle & \langle 0, 1, 0 | \mathcal{H}_1 | 0, 0, 1 \rangle \\ \langle 0, 0, 1 | \mathcal{H}_1 | 1, 0, 0 \rangle & \langle 0, 0, 1 | \mathcal{H}_1 | 0, 1, 0 \rangle & \langle 0, 0, 1 | \mathcal{H}_1 | 0, 0, 1 \rangle \end{pmatrix} = \frac{\lambda}{4} \hbar \omega \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

i cui autovalori sono  $0, \frac{\lambda}{4} \hbar \omega, -\frac{\lambda}{4} \hbar \omega$ . Quindi, al I ordine, il primo livello eccitato non è più degenere, dato che si separa in tre livelli, corrispondenti, rispettivamente, agli stati

$$E_1^0 + E_1^1 = \begin{cases} \left(\frac{5}{2} + \frac{\lambda}{4}\right) \hbar \omega \\ \frac{5}{2} \hbar \omega \\ -\left(\frac{5}{2} + \frac{\lambda}{4}\right) \hbar \omega \end{cases},$$

corrispondenti, rispettivamente, agli stati

$$|0, 0, 1\rangle, \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, 0, 0\rangle + |0, 1, 0\rangle), \frac{1}{\sqrt{2}}(|1, 0, 0\rangle - |0, 1, 0\rangle)$$



### 6.3 Oscillatore armonico bidimensionale: accoppiamento tra i gradi di libertà

Una particella di massa  $m$  si muove nel potenziale bidimensionale di pulsazione  $\omega$ . Considerando un sistema di unità di misura nel quale  $\hbar = m = \omega = 1$ , l'hamiltoniano del sistema può essere scritto nella forma:

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2}(p_x^2 + p_y^2) + \frac{1}{2}(x^2 + y^2).$$

- Quali sono le funzioni d'onda e le energie dello stato fondamentale e dei primi due stati eccitati?
- Si introduca la perturbazione

$$\mathcal{H}_1(x, y) = \frac{1}{2} \epsilon xy(x^2 + y^2).$$

Si calcoli in teoria perturbativa al I ordine le correzioni all'energia degli stati indicati nel punto precedente, dovute a  $\mathcal{H}_1$ .

#### Soluzione

- Lo spettro degli autovalori di  $\mathcal{H}_0$  è dato da

$$E_{n_1, n_2} = n_1 + n_2 + 1,$$

dove  $n_1 = 0, 1, \dots$  e  $n_2 = 0, 1, \dots$  sono i numeri quantici dell'energia per gli oscillatori armonici relativi a ciascuna dimensione. Le autofunzioni relative sono date da

$$\psi_{n_1, n_2}(x, y) = N_{n_1} N_{n_2} e^{-(x^2+y^2)} H_{n_1}(x) H_{n_2}(y),$$

dove  $N_n = \pi^{-\frac{1}{4}} (2^n n!)^{-\frac{1}{2}}$  è la costante di normalizzazione e  $H_n(x)$  sono i polinomi di Hermite.

Le funzioni d'onda per gli stati di più bassa energia sono date da

$$\begin{aligned}\psi_{0,0}(x, y) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{x^2+y^2}{2}} \\ \psi_{1,0}(x, y) &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} x e^{-\frac{x^2+y^2}{2}} \\ \psi_{0,1}(x, y) &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} y e^{-\frac{x^2+y^2}{2}}.\end{aligned}$$

- b) La correzione perturbativa al livello fondamentale è data, con ovvio significato di simboli, da

$$E_{0,0}^1 = \langle 0, 0 | \mathcal{H}_1 | 0, 0 \rangle = 0,$$

dato che l'elemento di matrici si calcola come prodotto di due integrale entrambi nulli a causa delle funzioni integrande dispari.

I due stati eccitati corrispondono alla stessa energia,  $E_1 = E_{1,0} = E_{0,1} = 2$ . Le correzioni al prim'ordine sono, quindi, date dagli autovalori della matrice della perturbazione nel sottospazio sotteso da  $E_1$ .

Sempre per motivi di parità, gli elementi della diagonale sono nulli:  $\langle 1, 0 | \mathcal{H}_1 | 1, 0 \rangle = \langle 0, 1 | \mathcal{H}_1 | 0, 1 \rangle = 0$ . Gli altri due elementi sono dati da

$$\begin{aligned}\langle 1, 0 | \mathcal{H}_1 | 0, 1 \rangle &= \langle 0, 1 | \mathcal{H}_1 | 1, 0 \rangle = \frac{\epsilon}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy \frac{2}{\pi} xy e^{-(x^2+y^2)} xy (x^2 + y^2) = \\ &= \frac{\epsilon}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-(x^2+y^2)} x^2 y^2 (x^2 + y^2) = \\ &= 2 \frac{\epsilon}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_{-\infty}^{+\infty} dy e^{-(x^2+y^2)} x^4 y^2 = \\ &= \frac{2\epsilon}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^4 e^{-x^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dy y^2 e^{-y^2} = \\ &= \frac{2\epsilon}{\pi} \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \frac{1}{2} \sqrt{\pi} = \frac{3}{4} \epsilon.\end{aligned}$$

Risolvendo l'equazione secolare per questa matrice, si ottengono le correzioni al primo livello eccitato

$$E_1^1 = \pm \frac{3}{4} \epsilon.$$

## 6.4 Atomo d'idrogeno in campo esterno

Considerare un atomo d'idrogeno in presenza di un'energia potenziale addizionale e non centrale

$$\mathcal{H}_1 = f(r) x y,$$

dove  $f(r)$  è una funzione del solo modulo della posizione.

Determinare le correzioni perturbative al prim'ordine per i primi due livelli di energia indotte da questo campo esterno.

### Soluzione

Ricordiamo che spettro e autofunzioni dell'Hamiltoniano dell'atomo d'idrogeno in assenza di campi esterni sono dati da

$$E_n = -\frac{1}{2} m c^2 \frac{\alpha^2}{n^2} \quad \psi_{n,\ell,m}(\mathbf{r}) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad (6.1)$$

dove

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} \quad e \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2}$$

sono la costante di struttura fine e il raggio di Bohr. In termini dei polinomi di Laguerre e delle funzioni di Legendre, le autofunzioni sono date da

$$\psi_{n,\ell,m}(\mathbf{r}) = N_{n,\ell} r^\ell e^{-\frac{r}{n a_0}} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1} \left( \frac{2r}{n a_0} \right) P_\ell^m(\cos \theta) e^{i m \phi}, \quad (6.2)$$

dove  $N_{n,\ell}$  è una costante di normalizzazione.

### Stato fondamentale

La correzione al I ordine è data da

$$E_1^1 = \langle 1, 0, 0 | \mathcal{H}_1 | 1, 0, 0 \rangle,$$

dove, nel caso in oggetto,  $\mathcal{H}_1(r) = f(r) r^2 \sin^2 \theta \sin \phi \cos \phi = f(r) r^2 \sin^2 \theta \frac{1}{2} \sin 2\phi$ .  
In termini delle autofunzioni abbiamo

$$E_1^1 = \int d\mathbf{r} |\psi_{1,0,0}(\mathbf{r})|^2 \mathcal{H}_1(r).$$

Poiché si tratta di uno stato con  $\ell = m = 0$  la funzione d'onda non dipende da  $\theta$  e  $\phi$ .  
Pertanto:

$$E_1^1 = \int dr r^2 R_{1,0}(r)^2 f(r) r^2 \int_{-1}^1 d \cos \theta \sin^2 \theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{1}{2} \sin 2\phi = 0,$$

dato che l'integrale su  $\phi$  è nullo. Quindi al I ordine non vi sono correzioni allo stato fondamentale.

**Primo stato eccitato**

Si tratta del livello con  $n = 2$ , per il quale sono possibili gli stati di momento angolare con  $\ell = 0$  e  $\ell = 1$ . In assenza del campo esterno questo livello corrisponde a quattro autofunzioni (A.68) che corrispondono allo stesso autovalore  $E_2 = \frac{E_1}{4}$ , alle quali associamo 4 ket numerati come segue:

$$|1\rangle \rightarrow \psi_{2,0,0}(r, \theta, \phi) = R_{2,0}(r) Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} R_{2,0}(r) \quad (6.3)$$

$$|2\rangle \rightarrow \psi_{2,1,0}(r, \theta, \phi) = R_{2,1}(r) Y_{1,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{2,1}(r) \quad (6.4)$$

$$|3\rangle \rightarrow \psi_{2,1,1}(r, \theta, \phi) = R_{2,1}(r) Y_{1,1}(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{2,1}(r) \sin \theta e^{i\phi} \quad (6.5)$$

$$|4\rangle \rightarrow \psi_{2,1,-1}(r, \theta, \phi) = R_{2,1}(r) Y_{1,-1}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} R_{2,1}(r) \sin \theta e^{-i\phi}. \quad (6.6)$$

Le correzioni al I ordine sono date dagli autovalori della matrice rappresentativa di  $\mathcal{H}_1$  nell'autospazio di  $E_1$ . Utilizziamo la numerazione degli stati per indicare gli elementi di questa matrice:

$$(\mathcal{H}_1)_{k,j} = \langle k | \mathcal{H}_1 | j \rangle \quad \text{con } k, j = 1, 2, 3, 4$$

Notiamo che, come si è visto nel calcolo precedente, a causa della presenza del termine  $\sin 2\phi$ , sono diversi da 0 soltanto gli elementi di matrice (3,4) e (4,3). Per l'hermitianità di  $\mathcal{H}_1$ , essi sono reciprocamente complessi coniugati. Calcoliamo l'elemento (3,4):

$$(\mathcal{H}_1)_{3,4} = \frac{3}{8\pi} \int_0^\infty dr R_{2,1}^2(r) r^4 f(r) \int_{-1}^1 d \cos \theta \sin^4 \theta \int_0^{2\pi} d\phi \frac{1}{2} \sin 2\phi e^{-2i\phi}.$$

L'integrale su  $\phi$  è dato da:

$$\frac{1}{2} \int_0^{2\pi} d\phi \sin 2\phi e^{-2i\phi} = \frac{i}{4} \int_0^{2\pi} d\phi (e^{2i\phi} - e^{-2i\phi}) e^{-2i\phi} = \frac{i}{4} \int_0^{2\pi} d\phi (1 - e^{-4i\phi}) = \frac{i\pi}{2},$$

mentre, integrando su  $\theta$ , si ottiene

$$\int_{-1}^1 d \cos \theta \sin^4 \theta = \int_{-1}^1 dz (1 - z^2)^2 = \int_{-1}^1 dz (1 - 2z^2 - z^4)^2 = \frac{16}{15}.$$

Raccogliendo questi risultati, si ottiene

$$(\mathcal{H}_1)_{3,4} = \frac{3}{8\pi} \int_0^\infty dr R_{2,1}^2(r) r^4 f(r) \frac{16}{15} \frac{i\pi}{2} = iA,$$

dove abbiamo posto

$$A = \frac{1}{5} \int_0^\infty dr R_{2,1}^2(r) r^4 f(r).$$

Pertanto la matrice diventa

$$(\mathcal{H}_1)_{m,j} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \iota A \\ 0 & 0 & -\iota A & 0 \end{pmatrix}.$$

Due degli autovalori sono nulli e le altre due correzioni si ottengono dagli autovalori della matrice  $2 \times 2$

$$\begin{pmatrix} 0 & \iota A \\ -\iota A & 0 \end{pmatrix} = -A \sigma_y \quad (6.7)$$

I suoi autovalori e autovettori sono dati da

$$\begin{aligned} -A & \text{ corrispondente all'autovettore } \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \iota \end{pmatrix} \\ +A & \text{ corrispondente all'autovettore } \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -\iota \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Riassumendo i risultati, il livello  $E_2$ , 4-volte degenere con autoket  $|2, 0, 0\rangle$ ,  $|2, 1, 0\rangle$ ,  $|2, 1, 1\rangle$  e  $|2, 1, -1\rangle$ , al I ordine perturbativo si separa in 3 livelli:

$$\begin{aligned} E_2 + A & \text{ non degenere corrispondente all'autoket } \frac{1}{\sqrt{2}} (|2, 0, 0\rangle - \iota |2, 1, 0\rangle) \\ E_2 & \text{ 2 volte degenere corrispondente agli autoket } |2, 1, 1\rangle \text{ e } |2, 1, -1\rangle \\ E_2 - A & \text{ non degenere corrispondente all'autoket } \frac{1}{\sqrt{2}} (|2, 0, 0\rangle + \iota |2, 1, 0\rangle) . \end{aligned}$$





## Particelle identiche

### 7.1 Rapporto tra stati simmetrici e stati antisimmetrici

Mostrare che, per un sistema di due particelle identiche di spin  $s$ , il rapporto  $R$  tra il numero di stati simmetrici nelle variabili di spin e il numero di stati antisimmetrici è pari a  $\frac{s+1}{s}$ .

#### Soluzione

Fissato il numero quantico di spin  $s$ , il numero di stati di spin per una particella è dato da  $2s + 1$ , pari al numero di valori che la componente  $z$  dello spin può assumere. Nel caso di due particelle di spin  $s$ , dette  $s_z$  e  $s'_z$  le componenti  $z$  del loro spin, il numero complessivo di stati è pari a  $(2s + 1)^2$ . Di questi, gli stati che hanno  $s_z = s'_z$  sono sicuramente simmetrici; il loro numero è pari  $2s + 1$ . I restanti stati, con  $s_z \neq s'_z$ , sono  $(2s + 1)^2 - (2s + 1) = 2s(2s + 1)$ . Essi possono essere combinati a due a due per costruire un ugual numero di stati simmetrici del tipo  $\frac{1}{2} (|s_z\rangle \otimes |s'_z\rangle + |s'_z\rangle \otimes |s_z\rangle)$  e di stati antisimmetrici del tipo  $\frac{1}{2} (|s_z\rangle \otimes |s'_z\rangle - |s'_z\rangle \otimes |s_z\rangle)$ . Pertanto, il rapporto richiesto è pari a

$$R = \frac{2s + 1 + s(2s + 1)}{s(2s + 1)} = \frac{(s + 1)(2s + 1)}{s(2s + 1)} = \frac{s + 1}{s}.$$

### 7.2 Particelle identiche in potenziale elastico perturbato

Due particelle identiche di spin  $\frac{1}{2}$  si muovono su una retta soggette ad una forza elastica di pulsazione  $\omega$  diretta verso l'origine.

- a) Si scrivano le funzioni d'onda del sistema per lo stato fondamentale ed il primo stato eccitato.

- b) In entrambi i precedenti stati si calcoli la correzione del I ordine all'energia dovuta alla perturbazione

$$\mathcal{H}_1 = A \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \delta(x_1 - x_2),$$

dove  $A$  è una costante,  $\mathbf{S}_1$  e  $\mathbf{S}_2$  sono gli spin delle due particelle e  $x_1$  e  $x_2$  le loro coordinate.

### Soluzione

- a) Ai fini del secondo quesito conviene utilizzare lo spin totale del sistema  $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$  in modo che la perturbazione sia diagonale negli autostati comuni ad  $S^2$  ed  $S_z$ , che denotiamo, come al solito,  $|s, m_s\rangle$ .

In assenza di interazione, le due particelle sono indipendenti, ma, trattandosi di fermioni identici, la funzione d'onda deve essere complessivamente antisimmetrica per scambio.

La funzione d'onda dello stato fondamentale deve, pertanto, corrispondere ad uno stato di singoletto

$$\Psi_0^0(x_1, x_2) = \psi_0(x_1)\psi_0(x_2) |0, 0\rangle,$$

dove indichiamo con  $\psi_n(x)$  l'autofunzione  $n$ -sima dell'energia dell'oscillatore armonico. L'energia di questo stato è data da  $E_0 = \hbar\omega$ .

Nel primo stato eccitato una delle particelle è nello stato fondamentale e l'altra nel primo stato eccitato dei due oscillatori. Per soddisfare la proprietà di antisimmetria della funzione d'onda globale, abbiamo due possibilità, stato di singoletto e stato di tripletto:

$$\Psi_1^0 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(x_1)\psi_1(x_2) + \psi_1(x_1)\psi_0(x_2)] |0, 0\rangle$$

$$\Psi_1^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(x_1)\psi_1(x_2) - \psi_1(x_1)\psi_0(x_2)] |1, m_s\rangle \quad \text{con } m_s = 0, \pm 1$$

Il livello di energia è quattro volte degenere ed è dato da  $E_1 = 2\hbar\omega$

- b) La correzione all'energia dello stato fondamentale è data da

$$\begin{aligned} E_0^1 &= A \langle 0, 0 | \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 | 0, 0 \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dx_2 \psi_0^2(x_1) \psi_0^2(x_2) \delta(x_1 - x_2) = \\ &= -\frac{3}{4} \hbar^2 A \int_{-\infty}^{+\infty} dx \psi_0^4(x) = -\frac{3}{4} \hbar^2 A \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{-2\xi^2} = \\ &= -\frac{3}{4} A \sqrt{\frac{m\omega\hbar^3}{2}}. \end{aligned}$$

Il primo livello eccitato è quattro volte degenere, tuttavia la perturbazione, avendo scelto gli autostati dello spin totale, è diagonale in tale base e può essere calcolata direttamente.

Nel caso dello stato di singoletto abbiamo

$$\begin{aligned}
 E_1^1 &= A \langle 0, 0 | \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 | 0, 0 \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dx_2 \frac{1}{2} [\psi_0(x_1)\psi_1(x_2) + \psi_1(x_1)\psi_0(x_2)]^2 \delta(x_1 - x_2) = \\
 &= -\frac{6}{8} \hbar^2 A \int_{-\infty}^{+\infty} dx [\psi_0(x)\psi_1(x)]^2 = -\frac{3}{4} \hbar^2 A \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{-2\xi^2} 4\xi^2 = \\
 &= -\frac{3}{8} A \sqrt{\frac{m\omega\hbar^3}{2}}.
 \end{aligned}$$

Per i tre stati di tripletto abbiamo, invece,

$$\begin{aligned}
 E_1^1 &= A \langle 1, m_s | \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 | 1, m_s \rangle \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 dx_2 \frac{1}{2} [\psi_0(x_1)\psi_1(x_2) - \psi_1(x_1)\psi_0(x_2)]^2 \delta(x_1 - x_2) = \\
 &= 0.
 \end{aligned}$$





## Approssimazione WKB

### 8.1 Atomo idrogenoide

Calcolare l'energia degli stati legati di un atomo idrogenoide (vedi problema ??) in approssimazione WKB, considerando che l'equazione radiale di Schrödinger, a fissato stato di momento angolare, è un'equazione unidimensionale di Schrödinger per il potenziale effettivo

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2mr^2}.$$

Confrontare il risultato con quello esatto (??).  
Suggerimento: può risultare utile l'integrale

$$\int_{\alpha}^{\beta} dx \frac{1}{x} \sqrt{(x - \alpha)(\beta - x)} = \frac{\pi}{2} (\sqrt{\beta} - \sqrt{\alpha}) \quad (8.1)$$

#### Soluzione

Il metodo WKB, in questo caso di calcolo dello spettro discreto, si applica imponendo la condizione

$$\int_{r_1}^{r_2} dr \sqrt{2m(E - V(r))} = \left(n_r + \frac{1}{2}\right) \pi \hbar \quad \text{with } n_r = 0, 1, 2, \dots, \quad (8.2)$$

dove  $r_1$  e  $r_2$  sono i punti d'inversione del moto classico, cioè le soluzioni dell'equazione  $E - V(r) = 0$ . L'energia così determinata dipenderà dal numero quantico orbitale  $\ell$  e dal nuovo numero quantico radiale  $n_r$ .

Determiniamo, prima di tutto,  $r_1$  e  $r_2$ . Poichè nel nostro caso l'energia è negativa, possiamo scrivere:

$$-|E| \left(1 + \frac{V(r)}{|E|}\right) = 0$$

$$-|E| \left[ 1 - \frac{Ze^2}{r|E|} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2|E|} \right] = 0$$

$$-\frac{|E|}{r^2} \left[ r^2 - \frac{Ze^2 r}{|E|} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m|E|} \right] = 0$$

Posto  $b = -\frac{Ze^2}{|E|}$  e  $c = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m|E|}$ , le soluzioni sono date da

$$r_{1/2} = -\frac{b}{2} \pm \sqrt{\frac{b^2}{4} - c},$$

cioè da

$$r_1 = \frac{Ze^2}{2|E|} - \sqrt{\frac{Z^2 e^4}{4|E|^2} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m|E|}} \quad (8.3)$$

$$r_2 = \frac{Ze^2}{2|E|} + \sqrt{\frac{Z^2 e^4}{4|E|^2} - \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m|E|}} \quad (8.4)$$

La condizione (8.2) diventa, quindi,

$$\sqrt{2m|E|} \int_{r_1}^{r_2} dr \sqrt{-1 - \frac{V(r)}{|E|}} = \sqrt{2m|E|} \int_{r_1}^{r_2} dr \frac{1}{r} \sqrt{-(r-r_1)(r-r_2)} = \left( n_r + \frac{1}{2} \right) \pi \hbar$$

cioè

$$\int_{r_1}^{r_2} dr \frac{1}{r} \sqrt{(r-r_1)(r_2-r)} = \frac{\left( n_r + \frac{1}{2} \right) \pi \hbar}{\sqrt{2m|E|}}$$

Utilizzando la formula suggerita, ricaviamo

$$(\sqrt{r_2} - \sqrt{r_1})^2 = \frac{2 \left( n_r + \frac{1}{2} \right) \hbar}{\sqrt{2m|E|}}.$$

Sviluppando il quadrato e tenendo conto delle relazioni  $r_1 + r_2 = -b = \frac{Ze^2}{|E|}$  e  $r_1 r_2 = c = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m|E|}$ , otteniamo

$$\frac{Ze^2}{|E|} - 2\sqrt{\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m|E|}} = 2\frac{\left( n_r + \frac{1}{2} \right) \hbar}{\sqrt{2m|E|}}$$

$$\frac{Ze^2}{\sqrt{|E|}} = 2\sqrt{\frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m}} + 2\frac{\left( n_r + \frac{1}{2} \right) \hbar}{\sqrt{2m}}$$

$$\frac{1}{\sqrt{|E|}} = \frac{2\hbar}{Ze^2 \sqrt{2m}} \left[ \sqrt{\ell(\ell+1)} + n_r + \frac{1}{2} \right]$$

Introducendo la costante di struttura fine  $\alpha = \frac{e^2}{\hbar c}$ , otteniamo il risultato cercato:

$$E = -|E| = -\frac{1}{2} mc^2 (Z\alpha)^2 \frac{1}{\left[\sqrt{\ell(\ell+1)} + n_r + \frac{1}{2}\right]^2} \quad (8.5)$$

Per quanto riguarda il confronto con il risultato esatto

$$E_n = -\frac{1}{2} mc^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} .$$

Notiamo che il numero quantico principale  $n$  è dato da  $n = n_r + \ell + 1$ , per cui il risultato del calcolo WKB converge a quello esatto quando si considerano valori alti per entrambi i numeri quantici  $n_r$  e  $\ell$ .







---

## Metodo Variazionale

### 9.1 Stato fondamentale e primo stato eccitato dell'oscillatore armonico

Valutare mediante il Metodo Variazionale gli autovalori dell'energia dell'oscillatore armonico

$$V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$$

per

- a) lo stato fondamentale
- b) il primo stato eccitato.

Utilizzare funzioni di prova prodotto di polinomi per funzioni gaussiane.

#### Soluzione

Ricordiamo che, nel caso di potenziali pari, le funzioni d'onda hanno parità fissata e, al crescere dell'autovalore, si alternano autofunzioni pari e autofunzioni dispari; l'autofunzione dello stato fondamentale è pari e priva di nodi.

- a) Stato fondamentale. Seguendo l'indicazione del testo le funzioni da usare sono

$$\psi(x; \alpha) = A e^{-\alpha \frac{x^2}{2}},$$

dove  $A$  è una costante di normalizzazione, che possiamo subito determinare.

$$|A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} = |A|^2 \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}},$$

a meno di un termine di fase arbitrario. Possiamo quindi riscrivere le funzioni di prova come

$$\psi(x; \alpha) = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha \frac{x^2}{2}},$$

Valutiamo ora il valore di attesa dell'energia nello stato  $\psi$  utilizzando gli integrali gaussiani dati da (A.3).

$$\begin{aligned} E(\alpha) &= \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha \frac{x^2}{2}} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right] e^{-\alpha \frac{x^2}{2}} = \\ &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} (-\alpha + \alpha^2 x^2) + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right] e^{-\alpha x^2} = \\ &= \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \left[ \frac{\hbar^2 \alpha}{2m} I_0 + \left( \frac{1}{2} m \omega^2 - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \right) I_2 \right] = \frac{\hbar^2 \alpha}{4m} + \frac{m \omega^2}{4\alpha}. \end{aligned}$$

Cerchiamo ora il valore di  $\alpha$  che rende minimo il valore di attesa dell'energia:

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = \frac{\hbar^2}{4m} - \frac{m\omega^2}{4\alpha^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \bar{\alpha} = \frac{m\omega}{\hbar}$$

mentre la derivata seconda è sempre positiva. Il corrispondente valore di attesa dell'energia è la valutazione che il metodo variazionale dà per l'energia dello stato fondamentale:

$$E(\bar{\alpha}) = \frac{1}{2} \hbar \omega,$$

che coincide con il risultato esatto.

- b) Primo stato eccitato. Seguendo quanto detto in premessa, ci aspettiamo un'auto-funzione dispari con un solo nodo, quindi useremo come funzione di prova:

$$\psi(x; \alpha) = A x e^{-\alpha \frac{x^2}{2}}.$$

$$|A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 e^{-\alpha x^2} = |A|^2 \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}} = 1 \quad \Rightarrow \quad A = \left( \frac{4\alpha^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}},$$

a meno di un termine di fase arbitrario.

Calcoliamo il valore di attesa dell'energia nello stato  $\psi$ . Utilizzando gli integrali gaussiani dati da (A.3), si ottiene:

$$\begin{aligned} E(\alpha) &= \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = \sqrt{\frac{4\alpha^3}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha \frac{x^2}{2}} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \right] e^{-\alpha \frac{x^2}{2}} = \\ &= 2\sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} (-3\alpha x^2 + \alpha^2 x^4) + \frac{1}{2} m \omega^2 x^4 \right] e^{-\alpha x^2} = \\ &= 2\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \left[ \frac{3\hbar^2 \alpha}{2m} I_2 + \left( \frac{1}{2} m \omega^2 - \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} \right) I_4 \right] = \frac{3\hbar^2 \alpha}{4m} + \frac{3m\omega^2}{4\alpha}. \end{aligned}$$

Questa espressione ha un minimo per

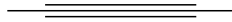
$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = \frac{3\hbar^2}{4m} - \frac{3m\omega^2}{4\alpha^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \bar{\alpha} = \frac{m\omega}{\hbar}$$

mentre la derivata seconda è sempre positiva. La stima per il primo stato eccitato dell'oscillatore armonico è, pertanto,

$$E(\bar{\alpha}) = \frac{3}{2} \hbar\omega,$$

che coincide, anche in questo caso, con il risultato esatto.

Questo esercizio esemplifica la proprietà ben nota del metodo Variazionale, cioè la sua capacità di individuare il risultato esatto, se lo spazio delle funzioni di prova contiene l'autofunzione cercata.



## 9.2 Stato fondamentale dell'atomo d'idrogeno

Valutare mediante il Metodo Variazionale l'energia dello stato fondamentale dell'atomo d'idrogeno.

Utilizzare come funzioni di prova:

- a)  $\psi(\mathbf{r}) = A e^{-\alpha r}$
- b)  $\psi(\mathbf{r}) = A e^{-\alpha r^2}$ .

### Soluzione

Ricordiamo che lo stato fondamentale corrisponde a uno stato di momento angolare  $\ell = 0$ , quindi l'Hamiltoniano dipende solo da  $r$

$$\mathcal{H}(r) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{e^2}{r}.$$

Le funzioni d'onda indicate rispondono ai requisiti generali attesi in questo caso: sono prive di nodi, si annullano per  $r \rightarrow \infty$  e soddisfano la relazioni di hermitianità  $\lim_{r \rightarrow 0} r\psi(r) = 0$ .

- a) **Funzioni di prova**  $\psi(\mathbf{r}) = A e^{-\alpha r}$ .

Determiniamo la costante  $A$  normalizzando la funzione d'onda. Poichè la funzione non dipende dalle coordinate angolari, l'integrazione su di esse dà un fattore  $4\pi$ . Per i calcoli seguenti useremo gli integrali (A.10).

$$|A|^2 4\pi \int_0^{+\infty} dr r^2 e^{-2\alpha r} = |A|^2 4\pi (2\alpha)^{-3} 2! = 1 \quad \Rightarrow \quad |A|^2 = \frac{(2\alpha)^3}{8\pi},$$

Valutiamo ora il valore di attesa dell'energia nello stato  $\psi$ .

$$\begin{aligned}
E(\alpha) &= \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = \frac{(2\alpha)^3}{8\pi} \int d\mathbf{r} e^{-\alpha r} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{e^2}{r} \right] e^{-\alpha r} = \\
&= \frac{(2\alpha)^3}{2} \int_0^{+\infty} dr r^2 e^{-\alpha r} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{2\alpha}{r} - \alpha^2 \right) - \frac{e^2}{r} \right] e^{-\alpha r} = \\
&= \frac{(2\alpha)^3}{2} \int_0^{+\infty} dr e^{-2\alpha r} \left[ \left( \frac{\alpha \hbar^2}{m} - e^2 \right) r - \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m} r^2 \right] = \\
&= \frac{(2\alpha)^2}{2} \int_0^{+\infty} dz e^{-z} \left[ \left( \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{e^2}{2\alpha} \right) z - \frac{\hbar^2}{8m} z^2 \right] = \\
&= \frac{(2\alpha)^2}{2} \left[ \left( \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{e^2}{2\alpha} \right) 1! - \frac{\hbar^2}{8m} 2! \right] = \\
&= \frac{\alpha^2 \hbar^2}{2m} - \alpha e^2.
\end{aligned}$$

Il valore di  $\alpha$  che rende minimo il funzionale  $E$  è dato da

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = \frac{\alpha \hbar^2}{m} - e^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \bar{\alpha} = \frac{me^2}{\hbar^2}$$

In corrispondenza del minimo si ottiene la stima dell'autovalore dello stato fondamentale:

$$E(\bar{\alpha}) = \left( \frac{me^2}{\hbar^2} \right)^2 \frac{\hbar^2}{2m} - \frac{me^2}{\hbar^2} e^2 = -\frac{me^4}{2\hbar^2}.$$

Questa stima coincide con il valore esatto (??), come ci si poteva aspettare dato che la funzione d'onda dello stato fondamentale è inclusa nello spazio delle funzioni di prova usate.

b) **Funzioni di prova**  $\psi(\mathbf{r}) = A e^{-\alpha r^2}$ .

Anche in questo caso procediamo a determinare la costante  $A$  normalizzando la funzione d'onda. Poichè la funzione non dipende dalle coordinate angolari, l'integrazione su di esse dà un fattore  $4\pi$ . Per i calcoli seguenti useremo gli integrali (A.4).

$$\begin{aligned}
|A|^2 4\pi \int_0^{+\infty} dr r^2 e^{-2\alpha r^2} &= |A|^2 4\pi \left( \frac{1}{2\alpha} \right)^{-\frac{3}{2}} \int_0^{+\infty} dz z^2 e^{-z^2} = |A|^2 \left( \frac{\pi}{2\alpha} \right)^{\frac{3}{2}} = 1 \quad \Rightarrow \\
\Rightarrow |A|^2 &= \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}}.
\end{aligned}$$

Calcoliamo il valore d'attesa dell'energia in questo stato.

$$\begin{aligned}
 E(\alpha) &= \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = \left( \frac{2\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} 4\pi \int d\mathbf{r} e^{-\alpha r^2} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r - \frac{e^2}{r} \right] e^{-\alpha r^2} = \\
 &= (2\alpha)^{\frac{3}{2}} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{+\infty} dr r^2 e^{-\alpha r^2} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} (4\alpha^2 r^2 - 6\alpha) - \frac{e^2}{r} \right] e^{-\alpha r^2} = \\
 &= \frac{4(2\alpha)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(2\alpha)^{\frac{3}{2}}} \int_0^{+\infty} dz e^{-z^2} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} (2\alpha z^4 - 6\alpha z^2) - e^2 \sqrt{2\alpha} z \right] = \\
 &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \left( 2\alpha \frac{3\sqrt{\pi}}{8} - 6\alpha \frac{\sqrt{\pi}}{4} \right) - e^2 \sqrt{2\alpha} \frac{1}{2} \right] = \\
 &= \frac{3\hbar^2 \alpha}{2m} - \frac{2\sqrt{2} e^2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\alpha}.
 \end{aligned}$$

Il valore di  $\alpha$  che rende minimo il funzionale  $E$  è dato da

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = \frac{3\hbar^2}{2m} - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^2}{\sqrt{\alpha}} = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \bar{\alpha} = \frac{8m^2 e^4}{9\pi \hbar^4}$$

In corrispondenza del minimo si ottiene la stima dell'autovalore dello stato fondamentale:

$$E(\bar{\alpha}) = -\frac{8}{3\pi} \frac{m e^4}{2\hbar^2}.$$

In questo caso, la stima data dal metodo variazionale è inferiore del 15% rispetto al valore esatto.

### 9.3 Stato fondamentale del mezzo oscillatore armonico

Considerare una particella di massa  $m$  nel potenziale armonico dimezzato

$$V(x) = \begin{cases} \infty, & \text{per } x < 0; \\ \frac{1}{2} m\omega^2 x^2, & \text{per } x > 0. \end{cases}$$

Calcolare lo spettro dell'energia.

Applicare il metodo variazionale per calcolare un'approssimazione all'energia dello stato fondamentale adottando le funzioni di prova:

- a)  $\psi(x) = A x e^{-\alpha x}$
- b)  $\psi(x) = A x e^{-\alpha x^2}$ .

#### Soluzione

Lo spettro dell'energia per questo sistema fisico può essere calcolato esattamente. Per  $x > 0$  l'equazione di Schrödinger coincide con quella per l'oscillatore armonico;

quindi possiamo usare le autofunzioni e gli autovalori che già conosciamo. Tuttavia, poiché il potenziale presenta una parete infinita nell'origine, le funzioni d'onda si devono azzerare in  $x = 0$ . Pertanto, sono accettabili soltanto le autofunzioni dispari e i relativi autovalori. Lo spettro dell'energia è dato quindi da

$$E_n = \left(2n + 1 + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega = \left(2n + \frac{3}{2}\right) \hbar\omega \quad \text{con } n = 0, 1, 2, \dots$$

a) **Funzioni di prova**  $\psi(x) = A x e^{-\alpha x}$

Normalizziamo le funzioni di prova tenendo conto dell'integrale (A.10)

$$1 = |A|^2 \int_0^\infty dx x^2 e^{-2\alpha x} = \frac{|A|^2}{(2\alpha)^3} \int_0^\infty dy y^2 e^{-y} = \frac{|A|^2}{(2\alpha)^3} 2! = \frac{|A|^2}{4\alpha^3},$$

che comporta

$$|A|^2 = 4\alpha^3.$$

Valutiamo ora il valore di attesa dell'energia nello stato  $\psi$ .

$$\begin{aligned} E(\alpha) &= \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = 4\alpha^3 \int_0^\infty dx x e^{-\alpha x} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right] x e^{-\alpha x} = \\ &= 4\alpha^3 \frac{\hbar^2}{2m} \int_0^\infty dx \alpha x (2 - \alpha x) e^{-2\alpha x} + 4\alpha^3 \frac{1}{2} m\omega^2 \int_0^\infty dx x^4 e^{-2\alpha x} = \\ &= 4\alpha^3 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{2\alpha} \int_0^\infty dy \frac{y}{2} (2 - \frac{y}{2}) e^{-y} + 4\alpha^3 \frac{1}{2} m\omega^2 \frac{1}{(2\alpha)^5} \int_0^\infty dy y^4 e^{-y} = \\ &= 4\alpha^3 \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{2\alpha} \int_0^\infty dy (y - \frac{y^2}{4}) e^{-y} + 4\alpha^3 \frac{1}{2} m\omega^2 \frac{1}{32\alpha^5} 4! \\ &= \frac{\hbar^2 \alpha^2}{m} \left( 1! - \frac{2!}{4} \right) + \frac{3}{2} \frac{m\omega^2}{\alpha^2} \\ &= \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} + \frac{3}{2} \frac{m\omega^2}{\alpha^2}. \end{aligned}$$

Il valore di  $\alpha$  che rende minimo  $E(\alpha)$  è dato dalla relazione

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = \frac{\hbar^2}{m} \alpha - \frac{3m\omega^2}{\alpha^3} = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha^2 = \bar{\alpha}^2 = \sqrt{3} \frac{m\omega}{\hbar}$$

In corrispondenza del minimo si ottiene la stima dell'autovalore dello stato fondamentale:

$$E(\bar{\alpha}) = \frac{\sqrt{3}\hbar\omega}{2} + \frac{3}{2\sqrt{3}} \hbar\omega = \sqrt{3}\hbar\omega,$$

valore leggermente superiore al valore esatto  $\frac{3}{2} \hbar\omega$ .

b) **Funzioni di prova**  $\psi(x) = A x e^{-\alpha x^2}$

Anche in questo caso determiniamo prima la costante di normalizzazione della funzione di prova. Per questo calcolo e i seguenti utilizzeremo le formule (A.3),

dopo aver esteso il limite inferiore di integrazione a  $-\infty$  (dato che l'integrando è pari dovremo dividere per 2).

$$1 = |A|^2 \int_0^{\infty} dx x^2 e^{-2\alpha x^2} = \frac{|A|^2}{\sqrt{(2\alpha)^3}} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dy y^2 e^{-y^2} = \frac{1}{2} \frac{|A|^2}{\sqrt{(2\alpha)^3}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = |A|^2 \frac{1}{4} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{(2\alpha)^3}},$$

che comporta

$$|A|^2 = 4 \frac{\sqrt{(2\alpha)^3}}{\sqrt{\pi}}.$$

Il valore di attesa dell'Hamiltoniano è:

$$\begin{aligned} E(\alpha) &= \langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle = 4 \frac{\sqrt{(2\alpha)^3}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dx x e^{-\alpha x^2} \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} m\omega^2 x^2 \right] x e^{-\alpha x^2} = \\ &= -\frac{\sqrt{(2\alpha)^3}}{\sqrt{\pi}} \frac{\hbar^2}{m} 2\alpha \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 (2\alpha x^2 - 3) e^{-2\alpha x^2} + \frac{\sqrt{(2\alpha)^3}}{\sqrt{\pi}} m\omega^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx x^4 e^{-2\alpha x^2} = \\ &= -\frac{\sqrt{(2\alpha)^3}}{\sqrt{\pi}} \frac{\hbar^2}{m} 4\alpha^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx x^4 e^{-2\alpha x^2} + \frac{\sqrt{(2\alpha)^3}}{\sqrt{\pi}} \frac{\hbar^2}{m} 6\alpha \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-2\alpha x^2} + \\ &+ \frac{\sqrt{(2\alpha)^3}}{\sqrt{\pi}} m\omega^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx x^4 e^{-2\alpha x^2}. \end{aligned}$$

Il secondo termine contiene l'integrale già calcolato per la normalizzazione, mentre il primo e il terzo termine contengono lo stesso integrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^4 e^{-2\alpha x^2} = \frac{1}{(2\alpha)^5} \int_{-\infty}^{+\infty} dy y^4 e^{-y^2} = \frac{1}{(2\alpha)^5} \frac{3}{4} \sqrt{\pi}.$$

Tenuto conto di tutto ciò si ottiene

$$E(\alpha) = \frac{3}{2\alpha} \left( -\frac{\hbar^2 \alpha^2}{m} + \frac{1}{4} m\omega^2 \right) + 3 \frac{\hbar^2 \alpha}{m} = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \alpha}{m} + \frac{3}{8} \frac{m\omega^2}{\alpha}.$$

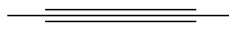
Il minimo di  $E(\alpha)$  si ottiene imponendo

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{m} - \frac{3}{8} \frac{m\omega^2}{\alpha^2} = 0 \quad \Rightarrow \quad \alpha = \bar{\alpha} = \frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar}$$

In corrispondenza del minimo si ottiene la stima dell'autovalore dello stato fondamentale:

$$E(\bar{\alpha}) = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} + \frac{3}{8} m\omega^2 \frac{2\hbar}{m\omega} = \frac{3}{2} \hbar\omega,$$

cioè il valore esatto  $\frac{3}{2} \hbar\omega$ , come potevamo attenderci, dato che la funzione d'onda utilizzata è proprio l'autofunzione del primo livello eccitato dell'oscillatore armonico e, quindi, l'autofunzione dello stato fondamentale per il mezzo oscillatore.



### 9.4 Metodo Variazionale e teorema del Viriale

Considerare (nella base delle coordinate) una particella di massa  $m$  soggetta ad un Hamiltoniano  $H$  dotato di spettro discreto :

$$H \psi_n(\mathbf{r}) = E_n \psi_n(\mathbf{r}),$$

dove le autofunzioni  $\psi_n(\mathbf{r})$  sono normalizzate.

Mostrare che, applicando il metodo variazionale al funzionale ottenuto da funzioni di prova tramite una trasformazione di dilatazione sulle autofunzioni,

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_n(\lambda \mathbf{r}),$$

si ottiene il teorema del Viriale che collega energia cinetica  $T$  ed energia potenziale  $V$ :

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2} \langle \mathbf{r} \cdot \nabla V \rangle \quad (9.1)$$

( $\lambda$  può essere considerata una variabile adimensionale.)

#### Soluzione

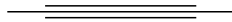
Calcoliamo il funzionale  $E = \langle \psi | H | \psi \rangle$  e applichiamo il cambiamento di variabile  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' = \lambda \mathbf{r}$ :

$$\begin{aligned} E(\lambda) &= \frac{\int d\mathbf{r} \psi_n(\lambda \mathbf{r}) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}} \right) \psi_n(\lambda \mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} \psi_n(\lambda \mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_n(\lambda \mathbf{r})}{\int d\mathbf{r} \psi_n(\lambda \mathbf{r}) \psi_n(\lambda \mathbf{r})} = \\ &= \frac{\frac{1}{\lambda} \int d\mathbf{r}' \psi_n(\mathbf{r}') \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}'} \right) \psi_n(\mathbf{r}') + \frac{1}{\lambda^3} \int d\mathbf{r}' \psi_n(\mathbf{r}') V\left(\frac{\mathbf{r}'}{\lambda}\right) \psi_n(\mathbf{r}')}{\frac{1}{\lambda^3} \int d\mathbf{r}' \psi_n(\mathbf{r}') \psi_n(\mathbf{r}')} = \\ &= \lambda^2 \langle T \rangle_n + \int d\mathbf{r} \psi_n(\mathbf{r}) V\left(\frac{\mathbf{r}}{\lambda}\right) \psi_n(\mathbf{r}). \end{aligned}$$

Imponiamo la condizione di stazionarietà per  $E(\lambda)$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial E(\lambda)}{\partial \lambda} &= 2\lambda \langle T \rangle_n - \int d\mathbf{r} \psi_n(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \cdot \frac{\mathbf{r}}{\lambda^2} \psi_n(\mathbf{r}) = \\ &= 2\lambda \langle T \rangle_n - \frac{\mathbf{r}}{\lambda^2} \langle \nabla_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{r} \rangle_n = 0. \end{aligned}$$

Dal fatto ben noto che gli autostati dell'Hamiltoniano sono stati di stazionarietà per il funzionale  $E$  e che questi sono dati dalle  $\psi_n$  quando  $\lambda = 1$ , discende il teorema del Viriale (9.1).





## A

---

### Formule utili

#### A.1 Integrali di uso frequente

##### A.1.1 Integrali Gaussiani

Consideriamo l'integrale

$$I_n(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^n e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Come è noto,

$$I_0(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (\text{A.1})$$

Per  $n = 1, 2, \dots$  si ha

$$I_{2n+1}(\alpha) = 0, \quad I_{2n}(\alpha) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^{2n} e^{-\alpha x^2} = (-1)^n \frac{\partial^n}{\partial \alpha^n} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (\text{A.2})$$

Per i primi valori di  $n$  si ricava facilmente

$$I_0(\alpha) = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}; \quad I_2(\alpha) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}; \quad I_4(\alpha) = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}}. \quad (\text{A.3})$$

Integrando la stessa funzione tra 0 e  $+\infty$ , si ottiene l'integrale

$$I_n(\alpha) = \int_0^{+\infty} dx x^n e^{-\alpha x^2}. \quad (\text{A.4})$$

Notiamo che  $I_n(\alpha) = -\frac{\partial}{\partial \alpha} I_{n-2}(\alpha)$ . Quindi, per ottenere tutti gli  $I_n(\alpha)$  è sufficiente la conoscenza di  $I_0(\alpha)$  e  $I_1(\alpha)$ .

In effetti, se  $n$  è pari basta dimezzare i risultati ottenuti per l'integrale precedente (A.2); così

$$I_0(\alpha) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}. \quad (\text{A.5})$$

Resta da calcolare  $I_1$ .

$$I_1(\alpha) = \int_0^{+\infty} dx x e^{-\alpha x^2} = -\frac{1}{2\alpha} \int_0^{+\infty} dx \frac{\partial}{\partial x} e^{-\alpha x^2} = -\frac{1}{2\alpha} e^{-\alpha x^2} \Big|_0^{+\infty} = \frac{1}{2\alpha} \quad (\text{A.6})$$

Per i primi valori di  $n$  si ottiene

$$I_2 = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}; \quad I_3 = \frac{1}{2\alpha^2}; \quad I_4 = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^5}}; \quad I_5 = \frac{1}{\alpha^3}. \quad (\text{A.7})$$

Altro integrale gaussiano di uso frequente è

$$I(\alpha, \beta) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\alpha x^2 + \beta x} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}} \quad (\text{A.8})$$

che consente anche di calcolare

$$\begin{aligned} I(\alpha, \beta) &= \int_0^{+\infty} dx x \sin(\beta x) e^{-\alpha^2 x^2} = \\ &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} dx x \frac{e^{i\beta x} - e^{-i\beta x}}{2i} e^{-\alpha^2 x^2} = \\ &= -\frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial \beta} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{e^{i\beta x} + e^{-i\beta x}}{i} e^{-\alpha^2 x^2} = \\ &= -\frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\frac{\beta^2}{4\alpha^2}} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left[ e^{-(\alpha x + i\frac{\beta}{2\alpha})^2} + e^{-(\alpha x - i\frac{\beta}{2\alpha})^2} \right] = \\ &= -\frac{1}{4} \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\frac{\beta^2}{4\alpha^2}} 2 \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} = \\ &= \frac{\sqrt{\pi} \beta}{4\alpha^3} e^{-\frac{\beta^2}{4\alpha^2}} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

### A.1.2 Integrali con funzioni esponenziali

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} dx x^n e^{-x} &= \left[ (-1)^n \frac{d^n}{d\alpha^n} \int_0^{+\infty} dx e^{-\alpha x} \right]_{\alpha=1} = \\ &= \left[ (-1)^n \frac{d^n}{d\alpha^n} \frac{1}{\alpha} \right]_{\alpha=1} = \\ &= n! \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

In maniera analoga si trova il risultato più generale

$$I_n(a, b) = \int_a^b dx x^n e^{-\beta x} = (-1)^n \frac{d^n}{d\beta^n} I_0(a, b) \quad (\text{A.11})$$

Per  $a = 0$  e  $b = \infty$  si ottiene

$$I_0(0, \infty) = \frac{1}{\beta}; \quad I_1(0, \infty) = -\frac{d}{d\beta} \frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta^2}; \quad I_2(0, \infty) = \frac{d^2}{d\beta^2} \frac{1}{\beta} = \frac{2}{\beta^3} \quad (\text{A.12})$$

## A.2 Equazione di continuità

L'equazione di continuità in Meccanica Quantistica è data da

$$\frac{\partial P(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A.13})$$

dove la densità di probabilità è data da

$$P(\mathbf{r}, t) = |\psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \psi^*(\mathbf{r}, t) \psi(\mathbf{r}, t) \quad (\text{A.14})$$

e la densità di corrente di probabilità è definita come

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \frac{\hbar}{2im} [\psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t) - \psi(\mathbf{r}, t) \nabla \psi^*(\mathbf{r}, t)] = \frac{\hbar}{im} \Im(\psi^*(\mathbf{r}, t) \nabla \psi(\mathbf{r}, t)). \quad (\text{A.15})$$

## A.3 Oscillatore armonico

### A.3.1 Trattazione operatoriale

Le soluzioni per l'equazione agli autovalori per l'Hamiltoniano dell'oscillatore armonico è:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad ; \quad \hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad (\text{A.16})$$

In termini degli operatori di creazione e distruzione

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x - i\sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}} p \quad a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}} x + i\sqrt{\frac{1}{2m\omega\hbar}} p \quad (\text{A.17})$$

abbiamo:

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} (a + a^\dagger) \quad p = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}} (a - a^\dagger) \quad (\text{A.18})$$

Per  $a$  e  $a^\dagger$  valgono le relazioni

$$a|n\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \quad a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle \quad (\text{A.19})$$

### A.3.2 Trattazione nella rappresentazione X

Le autofunzioni sono date da

$$\phi_n(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi) \quad \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \quad (\text{A.20})$$

dove  $H_n$  é il polinomio di Hermite  $n$ -simo definito da

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \frac{d^n e^{-\xi^2}}{d\xi^n} \quad (\text{A.21})$$

I polinomi di Hermite sono polinomi ortogonali

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi e^{-\xi^2} H_n(\xi) H_m(\xi) = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{n,m} \quad (\text{A.22})$$

e per essi vale la relazione di ricorrenza

$$2\xi H_n(\xi) = H_{n+1}(\xi) + 2n H_{n-1}(\xi) \quad (\text{A.23})$$

#### Primi polinomi di Hermite

$$\begin{aligned} H_0(x) &= 1; \quad H_1(x) = 2x; \quad H_2(x) = 4x^2 - 2; \quad H_3(x) = 8x^3 - 12x \\ H_4(x) &= 16x^4 - 48x^2 + 12; \quad H_5(x) = 32x^5 - 160x^3 + 120x \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

## A.4 Cambiamento di coordinate

Il passaggio da coordinate cartesiane a coordinate sferiche avviene mediante la trasformazione:

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (\text{A.25})$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (\text{A.26})$$

$$z = r \cos \theta \quad (\text{A.27})$$

## A.5 Momento Angolare

### A.5.1 Trattazione operatoriale

Gli operatori  $J^2$ ,  $J_x$ ,  $J_y$ ,  $J_z$  soddisfano le seguenti relazioni di commutazione:

$$[J^2, J_x] = [J^2, J_y] = [J^2, J_z] = 0$$

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z \quad [J_y, J_z] = i\hbar J_x \quad [J_z, J_x] = i\hbar J_y$$

Indichiamo con  $|j, m\rangle$  il generico autoket comune a  $J^2$  e  $J_z$ :

$$J^2|j, m\rangle = j(j+1)\hbar^2|j, m\rangle \quad J_z|j, m\rangle = m\hbar|j, m\rangle$$

Gli operatori

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad (\text{A.28})$$

soddisfano le seguenti regole di commutazione con gli operatori  $J^2$  e  $J_z$ :

$$[J^2, J_{\pm}] = 0 \quad [J_z, J_{\pm}] = \pm J_{\pm}. \quad (\text{A.29})$$

Gli operatori  $J_{\pm}$  agiscono sugli autoket comuni ad  $J^2$  e  $J_z$  innalzando o abbassando di una unità il numero quantico azimutale:

$$J_{\pm}|j, m\rangle = \hbar\sqrt{j(j+1) - m(m\pm 1)}|j, m\pm 1\rangle \quad (\text{A.30})$$

### A.5.2 Armoniche Sferiche

#### Definizione

$$Y_{\ell, m}(\theta, \phi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}} P_{\ell}^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (\text{A.31})$$

dove  $P_{\ell}^m$  sono le funzioni associate di Legendre definite per  $|z| \leq 1$

$$P_{\ell}^m(z) = (-1)^m (1-z^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|}}{dz^{|m|}} P_{\ell}(z) \quad (\text{A.32})$$

e  $P_{\ell}(z)$  sono i polinomi di Legendre

$$P_{\ell}(z) = (-1)^{\ell} \frac{1}{2^{\ell} \ell!} \frac{d^{\ell}}{dz^{\ell}} (1-z^2)^{\ell} \quad (\text{A.33})$$

che sono polinomi ortogonali

$$\int_{-1}^{+1} dz P_{\ell}(z) P_{\ell'}(z) = \frac{2}{2\ell+1} \delta_{\ell, \ell'}. \quad (\text{A.34})$$

Valori particolari dei polinomi di Legendre e delle funzioni associate di Legendre

$$P_{\ell}(\pm 1) = (\pm 1)^{\ell} \quad P_{\ell}^m(\pm 1) = 0 \text{ per } m \neq 0 \quad (\text{A.35})$$

Primi polinomi di Legendre

$$P_0(z) = 1, \quad P_1(z) = z, \quad P_2(z) = \frac{1}{2}(3z^2 - 1), \quad (\text{A.36})$$

$$P_3(z) = \frac{1}{2}(5z^3 - 3z), \quad P_4(z) = \frac{1}{8}(35z^4 - 30z^2 + 3) \quad (\text{A.37})$$

#### Relazione di ortonormalizzazione

$$\int d\Omega Y_{\ell', m'}^*(\theta, \phi) Y_{\ell, m}(\theta, \phi) = \delta_{\ell, \ell'} \delta_{m, m'} \quad (\text{A.38})$$

**Relazione di ricorrenza**

$$\cos \theta Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = a_{\ell,m} Y_{\ell+1,m}(\theta, \phi) + a_{\ell-1,m} Y_{\ell-1,m}(\theta, \phi) \quad (\text{A.39})$$

dove

$$a_{\ell,m} = \sqrt{\frac{(\ell+1+m)(\ell+1-m)}{(2\ell+1)(2\ell+3)}} \quad (\text{A.40})$$

**Teorema di Somma**

Se  $(\Theta, \Phi)$  e  $(\theta', \phi')$  sono due direzioni dello spazio e  $\theta$  è l'angolo compreso tra di esse, un polinomio di Legendre si può esprimere in termini delle armoniche sferiche:

$$P_\ell(\cos \theta) = \frac{4\pi}{2\ell+1} \sum_{m=-\ell}^{+\ell} Y_{\ell,m}(\Theta, \Phi)^* Y_{\ell,m}(\theta', \phi') \quad (\text{A.41})$$

**Le prime Armoniche Sferiche**

$$Y_{0,0}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (\text{A.42})$$

$$Y_{1,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta, \quad Y_{1,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta e^{\pm i\phi} \quad (\text{A.43})$$

$$Y_{2,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1), \quad Y_{2,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi},$$

$$Y_{2,\pm 2}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2 \theta e^{\pm 2i\phi} \quad (\text{A.44})$$

$$Y_{3,0}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta), \quad Y_{3,\pm 1}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi}$$

$$Y_{3,\pm 2}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi}, \quad Y_{3,\pm 3}(\theta, \phi) = \mp \sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi} \quad (\text{A.45})$$

**A.6 Equazione di Schrödinger in coordinate sferiche****A.6.1 L'equazione radiale**

Per un potenziale centrale  $V(r)$  l'equazione di Schrödinger è separabile in coordinate sferiche. L'autofunzione comune agli operatori  $\mathcal{H}$ ,  $L^2$  e  $L_z$  con autovalori rispettivamente  $E$ ,  $\ell(\ell+1)\hbar^2$  e  $m\hbar$ , si può scrivere nella forma

$$\psi_{E,\ell,m}(r, \theta, \phi) = R_{E,\ell}(r) Y_{\ell,m}(\theta, \phi) = \frac{U_{E,\ell}(r)}{r} Y_{\ell,m}(\theta, \phi) \quad (\text{A.46})$$

dove  $U_{E,\ell}(r)$  è soluzione dell'equazione radiale:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 U_{E,\ell}}{dr^2} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2mr^2} U_{E,\ell} + V(r) U_{E,\ell} = E U_{E,\ell}, \quad (\text{A.47})$$

con  $m$  massa ridotta del sistema.

$U_{E,\ell}(r)$  deve soddisfare la condizione

$$\lim_{r \rightarrow 0} U_{E,\ell}(r) = 0. \quad (\text{A.48})$$

## A.7 Funzioni di Bessel sferiche

Le funzioni di Bessel sferiche sono soluzioni dell'equazione di Bessel sferica <sup>1</sup>

$$z^2 \frac{d^2}{dz^2} \phi(z) + 2z \frac{d}{dz} \phi(z) + [z^2 - \ell(\ell+1)] \phi(z) = 0. \quad (\text{A.49})$$

### A.7.1 Funzioni di Bessel sferiche di I e II specie

Due integrali linearmente indipendenti sono dati dalle funzioni di Bessel sferiche di prima e seconda specie  $j_\ell$  e  $y_\ell = (-1)^{\ell+1} j_{-\ell-1}$ . Le prime di esse per valori interi di  $\ell$  sono

$$j_0(z) = \frac{\sin z}{z} \quad (\text{A.50})$$

$$j_1(z) = \frac{\sin z}{z^2} - \frac{\cos z}{z} \quad (\text{A.51})$$

$$j_2(z) = \left( \frac{3}{z^2} - 1 \right) \frac{\sin z}{z} - \frac{3 \cos z}{z^2} \quad (\text{A.52})$$

$$j_3(z) = \left( \frac{15}{z^3} - \frac{6}{z} \right) \frac{\sin z}{z} - \left( \frac{15}{z^2} - 1 \right) \frac{\cos z}{z} \quad (\text{A.53})$$

e

$$y_0(z) = -\frac{\cos z}{z} \quad (\text{A.54})$$

$$y_1(z) = -\frac{\cos z}{z^2} - \frac{\sin z}{z} \quad (\text{A.55})$$

$$y_2(z) = \left( -\frac{3}{z^2} + 1 \right) \frac{\cos z}{z} - \frac{3 \sin z}{z^2} \quad (\text{A.56})$$

<sup>1</sup> Un riferimento utile per le proprietà delle funzioni di Bessel e, in generale, delle funzioni speciali è il manuale di M. Abramowitz e I. Stegun [2].

$$y_3(z) = \left( -\frac{15}{z^3} + \frac{6}{z} \right) \frac{\cos z}{z} - \left( \frac{15}{z^2} - 1 \right) \frac{\sin z}{z} \quad (\text{A.57})$$

Il loro andamento asintotico è dato da

$$j_\ell(z) \underset{z \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{z} \cos \left( z - \frac{\ell+1}{2} \pi \right) \quad (\text{A.58})$$

e

$$y_\ell(z) \underset{z \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{z} \sin \left( z - \frac{\ell+1}{2} \pi \right), \quad (\text{A.59})$$

mentre l'andamento nell'origine è dato da

$$j_\ell(z) \underset{z \rightarrow 0}{\sim} \frac{z^\ell}{(2\ell+1)!!} \quad (\text{A.60})$$

e

$$y_\ell(z) \underset{z \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{(2\ell-1)!!}{z^{\ell+1}}. \quad (\text{A.61})$$

### A.7.2 Funzioni di Hankel sferiche

Altri possibili integrali linearmente indipendenti dell'equazione di Bessel sferica sono le funzioni di Hankel sferiche di I e II specie definite da

$$h_\ell^{(1)}(z) = j_\ell(z) + iy_\ell(z) \quad (\text{A.62})$$

$$h_\ell^{(2)}(z) = j_\ell(z) - iy_\ell(z) \quad (\text{A.63})$$

L'andamento asintotico delle funzioni di Hankel è dato da

$$h_\ell^{(1)}(z) \underset{z \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{z} e^{i(z - \frac{\ell+1}{2} \pi)} \quad (\text{A.64})$$

$$h_\ell^{(2)}(z) \underset{z \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{z} e^{-i(z - \frac{\ell+1}{2} \pi)} \quad (\text{A.65})$$

Quando l'argomento è immaginario puro le funzioni di Hankel hanno un comportamento asintotico di tipo esponenziale:

$$h_\ell^{(1)}(iz) \underset{z \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{iz} e^{(-z - i \frac{\ell+1}{2} \pi)} \quad (\text{A.66})$$

e

$$h_\ell^{(2)}(iz) \underset{z \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{iz} e^{(z + i \frac{\ell+1}{2} \pi)} \quad (\text{A.67})$$



## A.8 Le prime autofunzioni dell'atomo d'idrogeno

Detto  $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$  il raggio di Bohr, si ha

$$\psi_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} a_0^{-\frac{3}{2}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (\text{A.68})$$

$$\psi_{2,0,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a_0^{-\frac{3}{2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \quad (\text{A.69})$$

$$\psi_{2,1,0} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} a_0^{-\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \cos \theta \quad (\text{A.70})$$

$$\psi_{2,1,\pm 1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} a_0^{-\frac{3}{2}} \frac{r}{a_0} e^{-\frac{r}{2a_0}} \sin \theta e^{\pm i\varphi} \quad (\text{A.71})$$

## A.9 Spin

### A.9.1 Matrici di Pauli

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.72})$$

$$\sigma_i \sigma_j = \delta_{ij} + \epsilon_{ijk} \sigma_k \quad (\text{A.73})$$

$$\{\sigma_i, \sigma_j\} = \sigma_i \sigma_j + \sigma_j \sigma_i = 2\delta_{ij} \quad (\text{A.74})$$

$$[\sigma_i, \sigma_j] = \sigma_i \sigma_j - \sigma_j \sigma_i = 2i\epsilon_{ijk} \sigma_k \quad (\text{A.75})$$

### A.9.2 Relazioni utili

$$(\mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\sigma})(\mathbf{B} \cdot \boldsymbol{\sigma}) = (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) \mathbb{I} + i(\mathbf{A} \times \mathbf{B}) \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (\text{A.76})$$

dove  $\mathbb{I}$  è la matrice identità. In particolare se  $\mathbf{A} = \mathbf{B}$

$$(\mathbf{A} \cdot \boldsymbol{\sigma})^2 = A^2 \mathbb{I} \quad (\text{A.77})$$

$$e^{i\boldsymbol{\theta} \cdot \boldsymbol{\sigma}} = \mathbb{I} \cos \theta + i(\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma}) \sin \theta \quad \text{dove } \mathbf{n} = \frac{\boldsymbol{\theta}}{\theta} \quad (\text{A.78})$$

## A.10 Perturbazioni indipendenti dal tempo

Sia dato l'Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$$

dove il problema agli autovalori di  $\mathcal{H}_0$  sia stato risolto:

$$\mathcal{H}_0 |n^0\rangle = E_n^0 |n^0\rangle.$$

Se l'autovalore  $E_n^0$  è non degenerare e se gli elementi di matrice  $\langle m^0 | \mathcal{H}_1 | n^0 \rangle$  sono piccoli rispetto ai livelli  $E_n^0$ , abbiamo i seguenti sviluppi per gli autovalori  $E_n$  e gli autostati  $|n\rangle$  di  $\mathcal{H}$ :

$$\begin{aligned} E_n &= E_n^0 + E_n^1 + E_n^2 + \dots \\ |n\rangle &= |n^0\rangle + |n^1\rangle + |n^2\rangle + \dots \end{aligned}$$

dove

$$E_n^1 = \langle n^0 | \mathcal{H}_1 | n^0 \rangle \quad (\text{A.79})$$

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m^0 | \mathcal{H}_1 | n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \quad (\text{A.80})$$

$$|n^1\rangle = \sum_{m \neq n} \frac{\langle m^0 | \mathcal{H}_1 | n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} |m^0\rangle \quad (\text{A.81})$$

Nel caso che l'autovalore  $E_n^0$  sia degenerare, le correzioni al prim'ordine agli autovalori sono date dagli autovalori della matrice che corrisponde ad  $\mathcal{H}_1$  nell'autospazio di  $E_n^0$ .

$$\det [(\mathcal{H}_1)_{m,j} - E_n^1 \delta_{m,j}] = 0; \quad (\text{A.82})$$

### A.11 Perturbazioni istantanee

Per perturbazione istantanea si intende il cambiamento repentino di Hamiltoniano

$$\mathcal{H}_0 \rightarrow \mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1$$

dove  $\mathcal{H}_0$  e  $\mathcal{H}_1$  non dipendono dal tempo. Una perturbazione istantanea non modifica il vettore di stato. Supponendo che inizialmente il sistema sia nello stato  $|n^0\rangle$ , autoket di  $\mathcal{H}_0$ , la probabilità della misura  $E_k$ , autovalore del nuovo Hamiltoniano, e quindi la probabilità di transizione  $|n^0\rangle \rightarrow |k\rangle$ , è data da

$$P_{n \rightarrow k} = |\langle k | n^0 \rangle|^2. \quad (\text{A.83})$$

Se è possibile applicare la teoria perturbativa per autovalori non degeneri, la probabilità di transizione a stati  $k \neq n$  è:

$$P_{n \rightarrow k} = \left| \frac{\langle k^0 | \mathcal{H}_1 | n^0 \rangle}{E_k^0 - E_n^0} \right|^2. \quad (\text{A.84})$$

### A.12 Perturbazioni dipendenti dal tempo

Sia dato l'Hamiltoniano

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_1(t)$$

dove si conosce la soluzione del problema agli autovalori di  $\mathcal{H}_0$

$$\mathcal{H}_0|n^0\rangle = E_n^0|n^0\rangle,$$

mentre  $\mathcal{H}_1$  dipende dal tempo e i suoi elementi di matrice nella rappresentazione di  $\mathcal{H}_0$  sono piccoli rispetto ai livelli  $E_n^0$ . Scriviamo lo stato del sistema al tempo  $t$  nella forma

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n d_n(t) e^{-i\frac{E_n^0}{\hbar}t} |n^0\rangle. \quad (\text{A.85})$$

Detta  $P_{i \rightarrow f}$  la probabilità con la quale troveremo il sistema nello stato  $|f^0\rangle$ , se al tempo  $t = 0$  esso si trova nello stato  $|i^{(0)}\rangle$ , al I ordine perturbativo si ha

$$P_{i \rightarrow f}(t) = |d_f(t)|^2 = \left| -\frac{i}{\hbar} \int_0^t d\tau \langle f^0 | \mathcal{H}_1(\tau) | i^{(0)} \rangle e^{i\omega_{fi}\tau} \right|^2 \quad (\text{A.86})$$

dove  $\omega_{fi} = \frac{E_f^0 - E_i^0}{\hbar}$  e  $f \neq i$ .

### A.13 Approssimazione di Born

Detti  $\mathbf{k}$  e  $\mathbf{k}'$  i vettori d'onda rispettivamente della particella incidente e di quella diffusa, l'ampiezza di diffusione in approssimazione di Born per il potenziale  $V(\mathbf{r})$  è data da

$$f_B(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{A.87})$$

dove  $m$  è la massa ridotta del sistema.

Nel caso di potenziale centrale l'espressione si semplifica:

$$f_B(q) = -\frac{2m}{\hbar^2 q} \int_0^\infty dr \sin(qr) V(r) r \quad (\text{A.88})$$

dove, trattandosi di scattering elastico,  $q = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = 2k \sin \frac{\theta}{2}$ , con  $\theta$  angolo di diffusione.

### A.14 Metodo WKB

Considerato il sistema unidimensionale di una particella di massa  $m$  ed energia  $E$  soggetta ad un potenziale  $V(x)$ , definiamo  $p(x)$  l'impulso classico

$$p(x) = \sqrt{E - V(x)}$$

Se l'energia  $E$  è inferiore al potenziale  $V(x)$  per ogni punto esterno ad un intervallo  $[a, b]$ , l'autovalore  $E$  appartiene allo spettro discreto. Nell'approssimazione WKB, gli autovalori dell'energia ad esso appartenenti sono dati dalla relazione

$$\frac{1}{\hbar} \int_b^a dx p(x) = (n + \frac{1}{2})\pi \quad \text{con } n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A.89})$$

Equivalentemente, se si considera un'intera oscillazione classica tra i due punti  $a$  e  $b$  di inversione del moto, questa relazione può essere riscritta nella forma della quantizzazione di Bohr-Sommerfeld

$$\oint dx p(x) = \int_D dx dp = 2\pi\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad \text{con } n = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A.90})$$

dove, nella prima espressione, l'integrale è esteso alla traiettoria classica completa e, nella seconda, al dominio  $D$  da essa delimitato.

Nel caso in cui l'energia  $E$  è maggiore del potenziale  $V(x)$  per ogni punto esterno all'intervallo  $[a, b]$ , l'autovalore  $E$  appartiene allo spettro continuo e siamo in presenza di una barriera. La probabilità di attraversamento di una barriera in approssimazione WKB è data da

$$T = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_a^b dy |p(y)|}. \quad (\text{A.91})$$

## **Riferimenti bibliografici**

1. G. Nardulli. *Meccanica Quantistica*, volume I e II. Franco Angeli, Milano, 2001.
2. M. Abramowitz and I. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Dover, New York, 1972.