

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

Sistemi a due stati

Relatore:
Prof. Roberto Zucchini

Presentata da:
Alessia Bardazzi

Anno Accademico 2018/2019

Sommario

I sistemi a due stati sono una modellizzazione particolarmente semplice di sistemi quantistici realistici. Utilizzando il formalismo di Pauli si studiano tali sistemi risolvendone l'equazione di Schroedinger e calcolandone autovalori ed autostati energetici anche tramite metodi perturbativi. In particolare vengono studiati l'effetto Stark, la risonanza magnetica nucleare e il modello di Rabi di un atomo nel campo elettromagnetico di un laser.

Indice

Introduzione	2
1 Formalismo di Pauli e spettro energetico di un sistema a 2 stati	3
1.1 Formalismo di Pauli	3
1.2 Spettro energetico di un sistema a due stati	8
2 Applicazioni	13
2.1 Esempi di sistemi a due stati	13
2.2 Effetto Stark	15
2.3 Dinamica di un sistema a due stati	19
2.4 Risonanza magnetica nucleare	21
2.5 Atomi in un campo elettromagnetico laser	26
A Dimostrazione 2.12	31
B Operatore evoluzione	33
Bibliografia	35

Introduzione

In meccanica quantistica i sistemi a due stati, detti anche sistemi a due livelli, sono sistemi in grado di esistere solo in due stati indipendenti. La trattazione di questi problemi è particolarmente semplice nel formalismo di Pauli. Questo si basa sulla possibilità di espandere qualunque operatore attraverso le matrici di Pauli, le cui proprietà sono ricordate nel capitolo 1.1. In natura esistono molti esempi di sistemi a due stati. Tra i più noti vi è la molecola di benzene C_6H_6 . I sei atomi di carbonio sono posti ai vertici di un esagono regolare ed ognuno di questi è legato ai due atomi di carbonio vicini tramite un legame singolo o doppio. Perciò, saranno possibili due configurazioni della distribuzione dei legami di tali atomi. Queste due configurazioni non corrispondono però allo stato fondamentale della molecola di benzene, il quale invece consiste in una sovrapposizione di questi due stati con peso uguale, a causa della loro simmetria. Si comporta in modo analogo la molecola H_2^+ , che analizzeremo nel particolare nel capitolo 2.1. Inoltre saranno studiati sistemi non strettamente a due stati che possono essere considerati approssimativamente come tali, tipicamente nella situazione in cui le energie dei processi considerati permettano al sistema solo l'occupazione dei due livelli energetici più bassi. Inoltre verranno analizzati anche l'effetto Stark e la risonanza magnetica nucleare, nel quadro dei sistemi a due stati, nel secondo caso anche per le importanti applicazioni nella fisica medica.

L'effetto Stark consiste nello spostamento e suddivisione delle linee spettrali di atomi e molecole a causa di un campo elettrico \mathcal{E} . Nel caso di sostanze alcaline, questo fenomeno è dovuto essenzialmente agli elettroni ottici degli atomi che possono essere considerati come sistemi a due stati. Invece nella NMR si considera la situazione particolarmente semplice in cui lo spin dei nuclei è pari $\frac{1}{2}$ cosicché essi possano essere trattati come sistemi a due stati. Questo fenomeno si presenta quando i nuclei di alcuni atomi sono immersi in un campo magnetico statico B_0 ed esposti per un tempo fissato Δt ad un secondo campo magnetico oscillante $B_1(t)$ di frequenza ω_f ortogonale al primo. Allora i nuclei che inizialmente erano tutti allineati con il campo B_0 , avranno una probabilità P , dipendente dalla frequenza del campo magnetico oscillante, di diventare anti-allineati. L'inversione del momento magnetico è accompagnata da emissioni di onde radio che possono essere rivelate fornendo un'immagine del campione di materia in cui i nuclei sono contenuti.

Capitolo 1

Formalismo di Pauli e spettro energetico di un sistema a 2 stati

1.1 Formalismo di Pauli

Si identifica come sistema a 2 stati un apparato composto da due livelli oppure con abbastanza energia per occupare solamente due stati. Lo spazio ket di questo ha dimensione 2 e di conseguenza l'operatore algebra avrà dimensione 4. Allora la base degli operatori sarà composta da quattro operatori linearmente indipendenti. Uno di questi sarà l'operatore identità $\hat{1}$ mentre gli altri tre saranno organizzati in un vettore operatore $\hat{\sigma}$. Ogni vettore \hat{A} è espandibile come

$$\hat{A} = a_m \hat{1} + \mathbf{a} \cdot \hat{\sigma}, \quad (1.1)$$

dove a_m è uno scalare complesso mentre \mathbf{a} è un vettore complesso. Per quanto riguarda il vettore operatore $\hat{\sigma}$ vi sono molte scelte possibili. Tuttavia esistono delle classi di scelte standard caratterizzate dalle seguenti proprietà

$$\hat{\sigma}^+ = \hat{\sigma}, \quad (1.2)$$

$$(\mathbf{a} \cdot \hat{\sigma})(\mathbf{b} \cdot \hat{\sigma}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\hat{1} + i(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \hat{\sigma}, \quad (1.3)$$

dove la seconda condizione è dovuta all'espansione secondo 1.1 di $(\mathbf{a} \cdot \hat{\sigma})(\mathbf{b} \cdot \hat{\sigma})$, infatti

$$(\mathbf{a} \cdot \hat{\sigma})(\mathbf{b} \cdot \hat{\sigma}) = f(\mathbf{a}, \mathbf{b})\hat{1} + g(\mathbf{a}, \mathbf{b}) \cdot \hat{\sigma}, \quad (1.4)$$

dove sia $f(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ che $g(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ sono lineari in (\mathbf{a}, \mathbf{b}) . Inoltre come visto nella 1.3 viene scelto $f(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$, $g(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = i\mathbf{a} \times \mathbf{b}$. Dove il fattore i è necessario poichè deve valere $(\mathbf{a} \cdot \hat{\sigma} \mathbf{b} \cdot \hat{\sigma})^+ = \mathbf{b}^* \cdot \hat{\sigma} \mathbf{a}^* \cdot \hat{\sigma}$.

Un operatore $\hat{\sigma}$ che soddisfa 1.3 è chiamato operatore di Pauli. Analogamente un operatore di Pauli è caratterizzato come un vettore operatore $\hat{\sigma}$ tale che $\hat{\sigma}^+ = \hat{\sigma}$ e che

$$[\mathbf{a} \cdot \hat{\sigma}, \mathbf{b} \cdot \hat{\sigma}] = 2i\mathbf{a} \times \mathbf{b} \cdot \hat{\sigma}, \quad (1.5)$$

$$\mathbf{a} \cdot \hat{\sigma} \mathbf{b} \cdot \hat{\sigma} + \mathbf{b} \cdot \hat{\sigma} \mathbf{a} \cdot \hat{\sigma} = 2\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \hat{1}. \quad (1.6)$$

Dimostrazione.

$$\begin{aligned} [\mathbf{a} \cdot \hat{\sigma}, \mathbf{b} \cdot \hat{\sigma}] &= (\mathbf{a} \cdot \hat{\sigma})(\mathbf{b} \cdot \hat{\sigma}) - (\mathbf{b} \cdot \hat{\sigma})(\mathbf{a} \cdot \hat{\sigma}) \\ &= (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\hat{1} + i(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \hat{\sigma} - (\mathbf{b} \cdot \mathbf{a})\hat{1} - i(\mathbf{b} \times \mathbf{a}) \cdot \hat{\sigma} \\ &= 2i(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \hat{\sigma} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\mathbf{a} \cdot \hat{\sigma})(\mathbf{b} \cdot \hat{\sigma}) + (\mathbf{b} \cdot \hat{\sigma})(\mathbf{a} \cdot \hat{\sigma}) &= (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\hat{1} + i(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \hat{\sigma} + (\mathbf{b} \cdot \mathbf{a})\hat{1} + i(\mathbf{b} \times \mathbf{a}) \cdot \hat{\sigma} \\ &= 2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\hat{1} \end{aligned}$$

In entrambe si è usato la 1.1 ed anche le relazioni $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) = (\mathbf{b} \cdot \mathbf{a})$, $(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) = -(\mathbf{b} \times \mathbf{a})$ \square

Inoltre un operatore \hat{A} che si espande come in 1.1 è autoaggiunto se e solo se a_m e \mathbf{a} sono reali.

Dimostrazione. Esprimendo l'operatore \hat{A} tramite 1.1 e usando la relazione 1.2.

$$\begin{aligned} \hat{A} &= a_m \hat{1} + \mathbf{a} \cdot \hat{\sigma} \\ (\hat{A})^+ &= (a_m \hat{1} + \mathbf{a} \cdot \hat{\sigma})^+ \\ &= a_m^* \hat{1} + \mathbf{a}^* \cdot \hat{\sigma}^+ \\ &= a_m^* \hat{1} + \mathbf{a}^* \cdot \hat{\sigma} \end{aligned}$$

Di conseguenza $\hat{A}^+ = \hat{A}$ solo se $a_m^* = a_m$ e $\mathbf{a}^* = \mathbf{a}$ ovvero nel caso in cui a_m ed \mathbf{a} siano reali. \square

In seguito ci si occupi di trovare autovalori ed autoket di un operatore autoaggiunto \hat{A} , la cui espansione è

$$\hat{A} = a_m \hat{1} + |\mathbf{a}| \mathbf{a}_1 \cdot \hat{\sigma} \quad (1.7)$$

dove \mathbf{a} , \mathbf{a}_1 sono vettori arbitrari unitari quando $\mathbf{a} = \mathbf{0}$. Visto che ogni ket diverso da zero è un autoket dell'operatore identità $\hat{1}$, il problema si riduce al trovare gli autovalori e gli autoket di un operatore autoaggiunto della forma $\mathbf{n} \cdot \hat{\sigma}$ con \mathbf{n} vettore reale tale che $|\mathbf{n}| = 1$. Lo spettro di $\mathbf{n} \cdot \hat{\sigma}$ consiste nei numeri ± 1

Dimostrazione. per la relazione 1.3 $(\mathbf{n} \cdot \hat{\sigma})^2 = \hat{1}$. Gli autovalori λ di $\mathbf{n} \cdot \hat{\sigma}$ soddisferanno $\lambda^2 = 1$. Lo spettro di $\mathbf{n} \cdot \hat{\sigma}$ sarà perciò ± 1 . Se lo spettro constistesse in solo uno di questi due numeri, per il teorema spettrale $\mathbf{n} \cdot \hat{\sigma}$ sarebbe l'operatore identità e commuterebbe con ogni operatore dalla forma $\mathbf{a} \cdot \hat{\sigma}$, il che è impossibile per la 1.5. \square

Indicando $|\mathbf{n}, \pm 1\rangle$ come l'autoket di $\mathbf{n} \cdot \hat{\sigma}$ appartenente all'autovalore ± 1 .

$$\mathbf{n} \cdot \hat{\sigma} |\mathbf{n}, \pm 1\rangle = |\mathbf{n}, \pm 1\rangle (\pm 1), \quad (1.8)$$

per le proprietà di completezza ed ortogonalità

$$\langle \mathbf{n}, \pm 1 | \mathbf{n}, \pm 1 \rangle = 1, \quad (1.9)$$

$$\langle \mathbf{n}, \pm 1 | \mathbf{n}, \mp 1 \rangle = 0, \quad (1.10)$$

$$\hat{1} = |\mathbf{n}, +1\rangle \langle \mathbf{n}, +1| + |\mathbf{n}, -1\rangle \langle \mathbf{n}, -1|. \quad (1.11)$$

Inoltre per il teorema spettrale $\mathbf{n} \cdot \hat{\sigma}$ sarà espandibile come

$$\mathbf{n} \cdot \hat{\sigma} = |\mathbf{n}, +1\rangle \langle \mathbf{n}, +1| - |\mathbf{n}, -1\rangle \langle \mathbf{n}, -1|, \quad (1.12)$$

quindi per i risultati soprastanti, dato l'operatore autoaggiunto \hat{A} definito nell'equazione 1.7 e la relazione

$$\hat{A} |\mathbf{a}_1, \pm 1\rangle = |\mathbf{a}_1, \pm 1\rangle (a_m \pm |\mathbf{a}|), \quad (1.13)$$

$(a_m \pm |\mathbf{a}|)$ e $|\mathbf{a}_1, \pm 1\rangle$ sono rispettivamente gli autovalori e gli autoket di \hat{A} . Lo spettro sarà perciò non degenerare per $\mathbf{a} \neq \mathbf{0}$.

In seguito si analizzerà le due basi di vettori \mathbf{e}_i e \mathbf{e}_α che vengono utilizzate maggiormente. La prima è chiamata base ortonormale orientata ed è una tripla \mathbf{e}_i , $i = 1, 2, 3$ di vettori tridimensionali tali che $\mathbf{e}_i^* = \mathbf{e}_i$ e che soddisfino le relazioni

$$\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \delta_{ij}, \quad (1.14)$$

$$\mathbf{e}_i \times \mathbf{e}_j = \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} a_i b_j \mathbf{e}_k. \quad (1.15)$$

Ogni vettore ha una espansione

$$\mathbf{a} = \sum_{i=1}^3 a_i \mathbf{e}_i, \quad (1.16)$$

$$a_i = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{a}. \quad (1.17)$$

Inoltre dati due vettori \mathbf{a} , \mathbf{b}

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \sum_{i=1}^3 a_i b_i, \quad (1.18)$$

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} = \sum_{i,j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} a_i b_j \mathbf{e}_k. \quad (1.19)$$

Similarmente, la seconda è chiamata base sferica orientata ed è una tripla di vettori tridimensionali \mathbf{e}_α , $\alpha = 1, 2, 3$ tali che $\mathbf{e}_\alpha^* = \mathbf{e}_{-\alpha}$ e che

$$\mathbf{e}_\alpha \cdot \mathbf{e}_\beta = 2^{|\alpha|} \delta_{-\alpha\beta}, \quad (1.20)$$

$$\mathbf{e}_\alpha \times \mathbf{e}_\beta = -i\delta_{\alpha 0}\beta\mathbf{e}_\beta + i\delta_{\beta 0}\alpha\mathbf{e}_\alpha - i\delta_{-\alpha\beta}(\alpha - \beta)\mathbf{e}_0. \quad (1.21)$$

Ogni vettore \mathbf{a} ha una espansione

$$\mathbf{a} = \sum_{\alpha=-1}^{+1} 2^{-|\alpha|} a_{-\alpha} \mathbf{e}_\alpha, \quad (1.22)$$

$$a_\alpha = \mathbf{e}_\alpha \cdot \mathbf{a}. \quad (1.23)$$

Inoltre per due vettori \mathbf{a} , \mathbf{b}

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \sum_{\alpha=-1}^{+1} 2^{-|\alpha|} a_{-\alpha} b_{\alpha}, \quad (1.24)$$

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} = -\frac{i}{2} \sum_{\alpha=-1}^{+1} \alpha [(a_0 b_{-\alpha} - b_0 a_{-\alpha}) \mathbf{e}_\alpha + a_{-\alpha} b_\alpha \mathbf{e}_0]. \quad (1.25)$$

La basi ortonormali e sferiche sono in una corrispondenza una-ad-una. Data la base sferica \mathbf{e}_α e quella ortonormale \mathbf{e}_i

$$e_0 = e_3, \quad (1.26)$$

$$e_{\pm 1} = e_1 \pm i e_2. \quad (1.27)$$

Trattando l'operatore di Pauli $\hat{\sigma}$ come se fosse un vettore lo possiamo espandere tramite basi di entrambi i tipi. Nel caso di una base ortonormale \mathbf{e}_i , $i = 1, 2, 3$, sia $\hat{\sigma}$ un operatore di Pauli e $|\mathbf{e}_3, \pm 1\rangle$ una base ortonormale di autoket di $\hat{\sigma}_3$. Allora se la fase dei ket $|\mathbf{e}_3, \pm 1\rangle$ è scelta adeguatamente le componenti di Pauli saranno date da

$$\hat{\sigma}_1 = |\mathbf{e}_3, -1\rangle \langle \mathbf{e}_3, +1| + |\mathbf{e}_3, +1\rangle \langle \mathbf{e}_3, -1|, \quad (1.28)$$

$$\hat{\sigma}_2 = i |\mathbf{e}_3, -1\rangle \langle \mathbf{e}_3, +1| - i |\mathbf{e}_3, +1\rangle \langle \mathbf{e}_3, -1|, \quad (1.29)$$

$$\hat{\sigma}_3 = |\mathbf{e}_3, +1\rangle \langle \mathbf{e}_3, +1| - |\mathbf{e}_3, -1\rangle \langle \mathbf{e}_3, -1|. \quad (1.30)$$

Quindi $\hat{\sigma}_i$ potrà essere espresso come

$$\hat{\sigma}_i = \sum_{m,m'=\pm 1} |\mathbf{e}_3, m\rangle \hat{\sigma}_{imm'} \langle \mathbf{e}_3, m'|, \quad (1.31)$$

dove $\hat{\sigma}_{imm'}$ sono le matrici 2×2 dette matrici ortonormali di Pauli.

$$\hat{\sigma}_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{\sigma}_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{\sigma}_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (1.32)$$

Se invece scegliamo una base sferica $\mathbf{e}_\alpha, \alpha = -1, 0, +1$, scegliendo adeguatamente la fase dei ket $|\mathbf{e}_0, m\rangle$, $m = \pm 1$, le componenti dell'operatore di Pauli $\hat{\sigma}$ saranno

$$\hat{\sigma}_0 = |\mathbf{e}_0, +1\rangle \langle \mathbf{e}_0, +1| - |\mathbf{e}_0, -1\rangle \langle \mathbf{e}_0, -1|, \quad (1.33)$$

$$\hat{\sigma}_{\pm 1} = 2 |\mathbf{e}_0, \pm 1\rangle \langle \mathbf{e}_0, \pm 1|. \quad (1.34)$$

La cui formula generalizzata $\hat{\sigma}_\alpha$ è data da

$$\hat{\sigma}_\alpha = \sum_{m, m' = \pm 1} |\mathbf{e}_0, m\rangle \hat{\sigma}_{\alpha mm'} \langle \mathbf{e}_0, m'|, \quad (1.35)$$

dove $\hat{\sigma}_{\alpha mm'}$ sono matrici 2×2 complesse chiamate matrici sferica di Pauli.

$$\hat{\sigma}_0 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \hat{\sigma}_{+1} = \begin{bmatrix} 0 & 2 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \hat{\sigma}_{-1} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 2 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.36)$$

Gli operatori di Pauli permettono la semplificazione di molti problemi trattabili come sistemi a due stati. In particolare ci sono molte applicazioni per l'esponenziale detto **esponenziale di Pauli**. Questo è dato da

$$\exp\left(i\frac{\theta}{2}\mathbf{k} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}\right) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \hat{1} + i \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \mathbf{k} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}, \quad (1.37)$$

dove θ è un numero e \mathbf{k} un vettore unitario.

Dimostrazione. mettendo a sistema le relazioni 1.12 e 1.11 troviamo

$$|\mathbf{k}, \pm 1\rangle \langle \mathbf{k}, \pm 1| = \frac{\hat{1} \pm \mathbf{k} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}}{2}. \quad (1.38)$$

In seguito usando il teorema spettrale si ottiene

$$\exp\left(i\frac{\theta}{2}\mathbf{k} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}\right) = |\mathbf{k}, +1\rangle \exp\left(i\frac{\theta}{2}\right) \langle \mathbf{k}, +1| + |\mathbf{k}, -1\rangle \exp\left(-i\frac{\theta}{2}\right) \langle \mathbf{k}, -1| \quad (1.39)$$

$$= \exp\left(i\frac{\theta}{2}\right) \frac{\hat{1} + \mathbf{k} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}}{2} + \exp\left(-i\frac{\theta}{2}\right) \frac{\hat{1} - \mathbf{k} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}}{2} \quad (1.40)$$

$$= \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \hat{1} + i \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \mathbf{k} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}, \quad (1.41)$$

provando così la relazione 1.37 □

1.2 Spettro energetico di un sistema a due stati

Si consideri un sistema a due stati, siano H_0 l'hamiltoniana del sistema e $h_{0,\pm 1}$, $|0, \pm 1\rangle$ gli autovalori e gli autostati dell'energia, dove $h_{0,+1} > h_{0,-1}$. I ket $|0, \pm 1\rangle$ essendo una base ortonormale, oltre a soddisfare le condizioni già viste nel capitolo precedente 2.12 , 1.10 , obbediscono anche l'equazione degli autovalori

$$\hat{H}_0 |0, \pm 1\rangle = |0, \pm 1\rangle h_{0,\pm 1}. \quad (1.42)$$

In molte situazioni \hat{H}_0 è un modello semplificato che non tiene conto di certe piccole interazioni interne o dovute a campi esterni. Si introduce allora un termine perturbazione \hat{W} , cosicchè l'Hamiltoniana totale del sistema sia

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}. \quad (1.43)$$

Si pone adesso il problema di trovare gli autovalori e gli autostati di \hat{H} poichè anche loro sono stati alterati da \hat{W} e di conseguenza sono diventati rispettivamente $h_{\pm 1}$ e $|\pm 1\rangle$. Si noti che anche i ket $|\pm 1\rangle$ sono una base ortonormale di vettori di uno spazio bidimensionale. Per calcolare $h_{\pm 1}$ e $|\pm 1\rangle$ si usa il formalismo di Pauli, già visto nel capitolo 1.1. Quindi si sceglie una base sferica e_α tale che $|e_0, \pm 1\rangle = |0, \pm 1\rangle$ e che gli operatori di Pauli siano quelli 1.33, 1.34. In seguito si definisce l'energia media imperturbata ed il gap energetico rispettivamente come

$$h_{0m} = \frac{h_{0,+1} + h_{0,-1}}{2}, \quad (1.44)$$

$$\Delta h_0 = h_{0,+1} - h_{0,-1}. \quad (1.45)$$

Allora l'Hamiltoniana imperturbata sarà esprimibile come

$$\hat{H}_0 = h_{0m} \hat{1} + \frac{\Delta h_0}{2} \hat{\sigma}_0. \quad (1.46)$$

Dimostrazione. Per il teorema spettrale posso esprimere \hat{H}_0 come

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 &= |0, +1\rangle h_{0,+1} \langle 0, +1| + |0, -1\rangle h_{0,-1} \langle 0, -1| \\ &= |0, +1\rangle \left(h_{0m} + \frac{\Delta h_0}{2} \right) \langle 0, +1| + |0, -1\rangle \left(h_{0m} - \frac{\Delta h_0}{2} \right) \langle 0, -1| \\ &= h_{0m} (|0, +1\rangle \langle 0, +1| + |0, -1\rangle \langle 0, -1|) + \frac{\Delta h_0}{2} (|0, +1\rangle \langle 0, +1| - |0, -1\rangle \langle 0, -1|) \end{aligned}$$

usando poi le proprietà dei ket delle basi ortonormali si arriva alla 1.46 □

Inoltre dalla 1.1 è possibile esprimere la perturbazione \hat{W} come

$$\hat{w} = w_m \hat{1} + \mathbf{w} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}. \quad (1.47)$$

Perciò è possibile riscrivere l'Hamiltoniana totale come

$$\hat{H} = (h_{0m} + w_m) \hat{1} + \left(\frac{\Delta h_0}{2} \mathbf{e}_0 + \mathbf{w} \right) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}. \quad (1.48)$$

A questo punto, usando i risultati del 1.1 per le basi orientate sferiche è possibile ricavare i valori degli autovalori $h_{\pm 1}$

$$h_{\pm 1} = (h_{0m} + w_0) \hat{1} \pm \left| \frac{\Delta h_0}{2} \mathbf{e}_0 + \mathbf{w} \right| \quad (1.49)$$

e degli autoket

$$|+1\rangle = |0, +1\rangle \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + |0, -1\rangle \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \exp(i\varphi), \quad (1.50)$$

$$|-1\rangle = -|0, +1\rangle \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \exp(-i\varphi) + |0, -1\rangle \cos\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (1.51)$$

dove gli angoli θ e φ sono definiti da

$$\cos(\theta) = \frac{\frac{\Delta h_0}{2} + w_0}{\left| \frac{\Delta h_0}{2} \mathbf{e}_0 + \mathbf{w} \right|}, \quad (1.52)$$

$$\exp \pm i\varphi = \frac{w_{\pm 1}}{|w_{\pm 1}|}. \quad (1.53)$$

Come l'energia media imperturbata anche quella perturbata è caratterizzata da un'energia media h_m ed un gap energetico Δh

$$h_m = \frac{h_{+1} + h_{-1}}{2}, \quad (1.54)$$

$$\Delta h = h_{+1} - h_{-1}. \quad (1.55)$$

Dalle quali, tramite la 1.49, h_m e Δh sono dati da

$$h_m = h_{0m} + w_m, \quad (1.56)$$

$$\Delta h = |\Delta h_0 \mathbf{e}_0 + 2\mathbf{w}|. \quad (1.57)$$

L'energia media imperturbata h_{0m} differisce da quella media perturbata di un termine additivo ω_m diverso da zero, mentre il gap d'energia imperturbata Δh_0 si scosta da quella perturbata Δh di un valore dipendente dall'energia di perturbazione ω , infatti $\Delta h_0 = 0$ non implica $\Delta h = 0$.

Inoltre lo spettro energetico imperturbato è detto degenerare quando $\Delta h_0 = 0$, perciò la perturbazione alza la degenerazione imperturbata.

Spesso accade che \hat{W} sia molto piccolo rispetto ad \hat{H}_0 . Questo si verifica quando è soddisfatta la condizione

$$|\omega| \ll h_{0m}, \Delta_0. \quad (1.58)$$

Ed in questo caso 1.49 e 1.50 diventano rispettivamente

$$h_{\pm 1} = h_{0m} + \omega_m \pm \left[\frac{\Delta h_0}{2} + \omega + \frac{|\omega_{\pm 1}|^2}{\Delta h_0} \right] + O\left(\frac{|\omega|^3}{\Delta h_0^2}\right). \quad (1.59)$$

Dimostrazione. Usando l'approssimazione di Taylor $(1+x)^{1/2} = 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + O(x^3)$

$$\left| \frac{\Delta h_0}{2} \mathbf{e}_0 + \omega \right| = \left[\left(\frac{\Delta h_0}{2} \right)^2 + \Delta h_0 \omega_0 + |\omega|^2 \right]^{1/2} \quad (1.60)$$

$$= \frac{\Delta h_0}{2} \left[1 + \frac{4\omega_0}{\Delta h_0} + \left(\frac{2|\omega|}{\Delta h_0} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1.61)$$

$$= \frac{\Delta h_0}{2} \left[1 + \frac{2\omega_0}{\Delta h_0} + 2 \left(\frac{|\omega|}{\Delta h_0} \right)^2 - 2 \left(\frac{\omega_0}{\Delta h_0} \right)^2 + O\left(\left(\frac{|\omega|}{\Delta h_0} \right)^3 \right) \right] \quad (1.62)$$

$$= \frac{\Delta h_0}{2} \left[1 + \frac{2\omega_0}{\Delta h_0} + \frac{2\omega_{+1}\omega_{-1}}{\Delta h_0^2} + O\left(\frac{|\omega|^3}{\Delta h_0^3} \right) \right] \quad (1.63)$$

sostituendo questo ultimo risultato nella 1.49 si ottiene

$$\begin{aligned} h_{\pm 1} &= h_{0m} + \omega_m \pm \left| \frac{\Delta h_0}{2} \mathbf{e}_0 + \omega \right| \\ &= h_{0m} + \omega_m \pm \frac{\Delta h_0}{2} \left[1 + \frac{2\omega_0}{\Delta h_0} + \frac{2\omega_{+1}\omega_{-1}}{\Delta h_0^2} + O\left(\frac{|\omega|^3}{\Delta h_0^3} \right) \right] \\ &= h_{0m} + \omega_m \pm \left[\frac{\Delta h_0}{2} + \omega_0 + \frac{|\omega_{\pm 1}|^2}{\Delta h_0} \right] + O\left(\frac{|\omega|^3}{\Delta h_0^2} \right) \end{aligned}$$

ottenendo così la 1.59 □

$$|+1\rangle = |0, +1\rangle + |0, -1\rangle \frac{\omega_{+1}}{\Delta h_0} + O\left(\frac{|\omega|^2}{\Delta h_0^2} \right), \quad (1.64)$$

$$|-1\rangle = -|0, +1\rangle \frac{\omega_{-1}}{\Delta h_0} + |0, -1\rangle + O\left(\frac{|\boldsymbol{\omega}|^2}{\Delta h_0^2}\right). \quad (1.65)$$

Dimostrazione. sostituendo la 1.63 nella 1.52 e ricordando che $(1+x)^{-1} = 1 - x + x^2 + O(x^3)$ si ottiene

$$\begin{aligned} \cos(\theta) &= \frac{\frac{\Delta h_0}{2} + \omega_0}{\left|\frac{\Delta h_0}{2} \mathbf{e}_0 + \boldsymbol{\omega}\right|} \\ &= \left(\frac{\Delta h_0}{2} + \omega_0\right) \left[\frac{\Delta h_0}{2} \left[1 + \frac{2\omega_0}{\Delta h_0} + \frac{2\omega_{+1}\omega_{-1}}{\Delta h_0^2} + O\left(\frac{|\boldsymbol{\omega}|^3}{\Delta h_0^3}\right)\right]\right]^{-1} \\ &= \left(1 + \frac{2\omega_0}{\Delta h_0}\right) \left[1 - \frac{2\omega_0}{\Delta h_0} - \frac{2\omega_{+1}\omega_{-1}}{\Delta h_0^2} + \left(\frac{\omega_0}{\Delta h_0}\right)^2\right] \\ &= 1 - \frac{2|\omega_{\pm 1}|^2}{\Delta h_0^2} + O\left(\frac{|\boldsymbol{\omega}|^3}{\Delta h_0^3}\right) \end{aligned}$$

dal quale è possibile ricavarsi rispettivamente $\cos(\theta/2)$ e $\sin(\theta/2)$

$$\begin{aligned} \cos(\theta/2) &= \left(\frac{1 + \cos(\theta)}{2}\right)^{1/2} \\ &= \left(\frac{1}{2} \left(1 + 1 - \frac{2|\omega_{\pm 1}|^2}{\Delta h_0^2} + O\left(\frac{|\boldsymbol{\omega}|^3}{\Delta h_0^3}\right)\right)\right)^{1/2} \\ &= \left[1 - \frac{|\omega_{\pm 1}|^2}{\Delta h_0^2} + O\left(\frac{|\boldsymbol{\omega}|^3}{\Delta h_0^3}\right)\right]^{1/2} \\ &= 1 + O\left(\frac{|\boldsymbol{\omega}|^2}{\Delta h_0^2}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\sin(\theta/2) &= \left(\frac{1 - \cos(\theta)}{2} \right)^{1/2} \\
&= \left[\frac{1}{2} \left(1 - 1 - \frac{2|\omega_{\pm 1}|^2}{\Delta h_0^2} + O\left(\frac{|\omega|^3}{\Delta h_0^3}\right) \right) \right]^{1/2} \\
&= \left[\frac{|\omega_{\pm 1}|^2}{\Delta h_0^2} + O\left(\frac{|\omega|^3}{\Delta h_0^3}\right) \right]^{1/2} \\
&= \frac{|\omega_{\pm 1}|}{\Delta h_0} + O\left(\frac{|\omega|^2}{\Delta h_0^2}\right)
\end{aligned}$$

immettendo i risultati appena trovati nella 1.50 e applicando la sostituzione definita nella 1.53 si troveranno i risultati 1.64 e 1.65 . □

Capitolo 2

Applicazioni

2.1 Esempi di sistemi a due stati

In seguito vengono analizzati degli esempi di sistemi a due stati per illustrare l'uso dei risultati del capitolo 1.2 .

Si consideri una molecola di idrogeno ionizzata H_2^+ , un elettrone legato ad una coppia di protoni. Tra le varie configurazioni possibili ce ne sono due particolarmente semplici. Infatti l'elettrone può essere legato al primo protone ed infinitamente distante dal secondo o viceversa, ovvero potrà essere legato al secondo protone ed essere infinitamente lontano al primo.

Nessuno di questi due stati costituisce quello fondamentale della molecola H_2^+ , tuttavia questo sarà la combinazione lineare dei due stati che essendo simmetrici avranno entrambi la stessa probabilità di realizzazione e quindi uno stesso peso nella combinazione lineare. Avendo la stessa energia nessuno dei due casi ha maggiore probabilità di realizzazione e quindi lo stato fondamentale di questa molecola è costituito da una sovrapposizione dei due stati, per questo H_2^+ sarà descrivibile come un sistema a due stati.

Si definiscono $|0, \pm 1\rangle$ come i due stati possibili dell'elettrone e $|-1\rangle$ come una sovrapposizione dei due stati che essendo mutualmente esclusivi sono assunti come ortogonali. Inoltre è importante notare che per simmetria i due stati $|0, \pm 1\rangle$ hanno la stessa energia, la quale è approssimabile alla energia dello stato fondamentale.

$$\langle 0, +1 | \hat{H} | 0, +1 \rangle = \langle 0, -1 | \hat{H} | 0, -1 \rangle \quad (2.1)$$

Si scelga una base orientata sferica e_α tale che $|e_0, \pm 1\rangle = |0, \pm 1\rangle$ e che l'operatore di Pauli sia dato secondo le equazioni 1.33, 1.34. L'hamiltoniana di questo sistema sarà la 1.48, dove

$$\hat{H}_0 = h_0 \hat{1}, \quad (2.2)$$

$$\hat{W} = \frac{1}{2}(\omega^* \hat{\sigma}_{+1} + \omega \hat{\sigma}_{-1}), \quad (2.3)$$

con

$$h_0 = \langle 0, +1 | \hat{H} | 0, +1 \rangle = \langle 0, -1 | \hat{H} | 0, -1 \rangle, \quad (2.4)$$

$$\omega = \langle 0, +1 | \hat{H} | 0, -1 \rangle. \quad (2.5)$$

Allora l'hamiltoniana sarà esprimibile attraverso gli operatori di Pauli come

$$\hat{H} = h_0 \hat{1} + \frac{1}{2}(\omega^* \hat{\sigma}_{+1} + \omega \hat{\sigma}_{-1}). \quad (2.6)$$

Dimostrazione.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{1} \hat{H} \hat{1} \\ &= (|0, +1\rangle \langle 0, +1| + |0, -1\rangle \langle 0, -1|) \hat{H} (|0, +1\rangle \langle 0, +1| + |0, -1\rangle \langle 0, -1|) \\ &= |0, +1\rangle \langle 0, +1| \hat{H} |0, +1\rangle \langle 0, +1| + |0, -1\rangle \langle 0, -1| \hat{H} |0, -1\rangle \langle 0, -1| \\ &\quad + |0, +1\rangle \langle 0, +1| \hat{H} |0, -1\rangle \langle 0, -1| + |0, -1\rangle \langle 0, -1| \hat{H} |0, +1\rangle \langle 0, +1| \\ &= h_0 (|0, +1\rangle \langle 0, +1| + |0, -1\rangle \langle 0, -1|) + \omega^* |0, +1\rangle \langle 0, -1| + \omega |0, -1\rangle \langle 0, +1| \end{aligned}$$

sostituendo gli operatori di Pauli per basi sferiche orientate si ottiene la 2.6 □

In seguito applicando il risultato 1.49 si trovano gli autovalori della hamiltoniana della molecola di H_2^+

$$h_{\pm 1} = h_0 \pm |\omega|, \quad (2.7)$$

mentre gli autostati energetici saranno dati da

$$|+1\rangle = |0, +1\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} + |0, -1\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega}{|\omega|}, \quad (2.8)$$

$$|-1\rangle = -|0, -1\rangle \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\omega^*}{|\omega|} + |0, +1\rangle \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (2.9)$$

Dimostrazione. Poichè l'hamiltoniana imperturbata della molecola di H_2^+ 2.4 corrisponde all'hamiltoniana imperturbata precedentemente studiata 1.46 ponendo $h_{0m} = h_0$ e $\Delta h_0 = 0$, mentre l'energia di perturbazione di H_2^+ 2.5 è della stessa forma della Perturbazione 1.47 con $w_m = w_0 = 0$, $\omega_{+1} = \omega$ e $\omega_{-1} = \omega^*$, è possibile inserire questi valori nella 1.49 e 1.50 arrivando così ai risultati 2.7, 2.8, 2.9 . □

2.2 Effetto Stark

In presenza di un campo elettrico omogeneo e costante le linee spettrali di un atomo subiscono uno spostamento ed una suddivisione, questo è chiamato effetto Stark. In particolare la lunghezza e larghezza dello shift sono chiamate rispettivamente shift e splitting di Stark. Questo effetto ha una componente lineare ed una quadratica nel campo elettrico \mathcal{E} applicato. In particolare per un atomo alcalino di cui si ricordano le principali proprietà in seguito.

In un atomo multielettronico, gli elettroni subiscono sia una forza elettrostatica repulsiva dovuta agli altri elettroni che un'attrazione al nucleo. Essendo gli elettroni organizzati in gusci sferici attorno al nucleo, quelli dei gusci più interni schermano parzialmente la carica positiva del nucleo, cosicchè quelli del guscio esterno subiscono un campo elettrostatico più debole rispetto a quello che subirebbero se non ci fossero i gusci elettronici interni. Questo fenomeno si chiama effetto di schermatura. Negli atomi alcalini è presente un guscio esterno incompleto con un singolo elettrone, chiamato elettrone ottico. Di conseguenza l'atomo può essere trattato in modo simile all'atomo idrogenoide. A differenza dell'idrogeno però gli atomi alcalini hanno un potenziale elettrostatico non coulombiano, poichè l'elettrone esterno sente il campo elettrico di una distribuzione di carica sferica di una carica netta e , carica del protone, e raggio dell'ordine di grandezza di a_b , raggio di Bohr.

Riprendendo il problema di un atomo alcalino in un campo elettrico esterno \mathcal{E} , l'energia d'interazione risultante \hat{W} ha la seguente forma

$$\hat{W} = -e\mathcal{E} \cdot \hat{q}, \quad (2.10)$$

dove e è la carica elettrica e \hat{q} è l'operatore posizione dell'elettrone esterno all'atomo. Il contributo energetico degli elettroni più interni è trascurabile. Poichè questi essendo attratti fortemente dal nucleo, sono affetti in minima parte dal campo esterno e lo spostamento dalla posizione di equilibrio è molto più piccolo di quello subito dall'elettrone esterno. Nello studio dell'effetto Stark è necessario considerare la parità, l'operatore di riflessione rispetto all'origine dello spazio di configurazione, $x \mapsto -x$.

A livello quantico, la parità è rappresentata da un operatore \hat{P} chiamato operatore parità, il quale agisce sulla base ortonormale standard degli autoket $|x\rangle$ dell'operatore posizione \hat{q}

$$\hat{P}|x\rangle = |-x\rangle. \quad (2.11)$$

Analogamente la parità è l'operazione di riflessione rispetto all'origine dello spazio degli impulsi $y \mapsto -y$. Quantitativamente \hat{P} agisce sulla base ortonormale standard degli autoket $|y\rangle$ dell'operatore impulso \hat{P} come $\hat{P}|y\rangle = |-y\rangle$. Dalle sue proprietà è possibile dedurre che l'operatore \hat{P} è autoaggiunto ed unitario.

$$\hat{P}^\dagger = \hat{P}^{-1} = \hat{P}. \quad (2.12)$$

Si dimostrano le seguenti affermazioni nell'appendice A. Segue che \hat{P} rappresenta un osservabile con autovalori ± 1 chiamati parità. Da quello già visto è possibile intuire che

$$\hat{P}^+ \hat{q} \hat{P} = -\hat{q} \quad (2.13)$$

Dimostrazione.

$$\begin{aligned} \hat{P}^+ \hat{q} \hat{P} |\mathbf{x}\rangle &= \hat{P} \hat{q} |-\mathbf{x}\rangle \\ &= -\hat{P} |-\mathbf{x}\rangle \mathbf{x} \\ &= -|\mathbf{x}\rangle \mathbf{x} \\ &= -\hat{q} |\mathbf{x}\rangle \end{aligned}$$

□

Analogamente si ha

$$\hat{P}^+ \hat{p} \hat{P} = -\hat{p} \quad (2.14)$$

Dimostrazione.

$$\begin{aligned} \hat{P}^+ \hat{p} \hat{P} |\mathbf{y}\rangle &= \hat{P}^+ \hat{p} |-\mathbf{y}\rangle \\ &= -\hat{P} |-\mathbf{y}\rangle \mathbf{y} \\ &= -|\mathbf{y}\rangle \mathbf{y} \\ &= -\hat{p} |\mathbf{y}\rangle \end{aligned}$$

□

L'hamiltoniana dell'elettrone esterno, chiamato elettrone ottico, ha la forma

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\hat{\mathbf{q}}), \quad (2.15)$$

dove $U(\mathbf{x})$ è il potenziale generato dai nuclei e gli elettroni interni. La natura elettrostatica del potenziale fa sì che $U(\mathbf{x}) = U(-\mathbf{x})$ per l'invarianza della parità della interazione elettromagnetica, che assumiamo come dato.

Ne segue che l'hamiltoniana imperturbata e l'operatore parità dovranno commutare

$$[\hat{H}_0, \hat{P}] = 0. \quad (2.16)$$

Dimostrazione. usando 2.15, 2.14 e 2.13.

$$\begin{aligned} \hat{P}^+ \hat{H}_0 \hat{P} &= \hat{P}^+ \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\hat{\mathbf{q}}) \right] \hat{P} \\ &= (\hat{P}^+ \hat{\mathbf{p}} \hat{P})^2 \frac{1}{2m} + U(\hat{P}^+ \hat{\mathbf{q}} \hat{P}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= (-\hat{\mathbf{p}}^2) \frac{1}{2m} + U(-\hat{\mathbf{q}}) \\
&= \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\hat{\mathbf{q}}) &= \hat{H}_0
\end{aligned}$$

Inoltre per la 2.12, la relazione soprastante è equivalente a $\hat{H}_0\hat{P} = \hat{P}\hat{H}_0$ che a sua volta equivale alla 2.16 . \square

Essendo \hat{H}_0 e \hat{P} operatori autoaggiunti che commutano, allora esiste una base ortogonale di autoket comuni di \hat{H}_0 e \hat{P} .

Passiamo ora a costruire un modello dell'effetto Stark, analizzando prima quello dell'atomo a due stati in assenza di campi elettrici. Siano \hat{H}_0 , $h_{0,\pm 1}$ e $|0, \pm 1\rangle$ l'hamiltoniana imperturbata ed i suoi autovalori e autostati rispettivamente. Allora valgono 1.46 , 1.42 e l'ortogonalità tra autoket.

Si assuma che $h_{0,-1} < h_{0,+1}$ così che $|0, -1\rangle$, $|0, +1\rangle$ corrispondano rispettivamente allo stato fondamentale ed al primo livello eccitato. Dalla commutività di \hat{H}_0 e \hat{P} , gli autostati $|0, \pm 1\rangle$ dell'atomo hanno parità definite che si trovano e sono ∓ 1 .

$$\hat{P}|0, \pm 1\rangle = |0, \pm 1\rangle (\mp 1) \quad (2.17)$$

Da questa ultima uguaglianza si assume che gli elementi della diagonale di $\hat{\mathbf{q}}$ siano nulli.

$$\langle 0, \pm 1 | \hat{\mathbf{q}} | 0, \pm 1 \rangle = 0 \quad (2.18)$$

Dimostrazione. usando 2.13

$$\begin{aligned}
\langle 0, \pm 1 | \hat{\mathbf{q}} | 0, \pm 1 \rangle &= (\mp 1) \langle 0, \pm 1 | \hat{P} \hat{\mathbf{q}} \hat{P} | 0, \pm 1 \rangle (\mp 1) \\
&= - \langle 0, \pm 1 | \hat{\mathbf{q}} | 0, \pm 1 \rangle
\end{aligned}$$

\square

Inoltre si definisca l'ampiezza di transizione del momento elettrico come l'elemento di matrice

$$\mathbf{d} = -e \langle 0, -1 | \hat{\mathbf{q}} | 0, +1 \rangle . \quad (2.19)$$

Si scelga adesso una base orientata sferica \mathbf{e}_α tale che $|e_0, \pm 1\rangle = |0, \pm 1\rangle$ e che gli operatori di Pauli $\hat{\sigma}_\alpha$ siano quelli 1.33, 1.34, allora la perturbazione potrà essere espressa come

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \mathbf{d}^* \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}} \hat{\sigma}_{+1} + \frac{1}{2} \mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}} \hat{\sigma}_{-1}. \quad (2.20)$$

Dimostrazione. Infatti in un atomo a due stati l'operatore posizione dell'elettrone \hat{q} è effettivamente proiettato nello spazio 2-D del ket. Usando i risultati 2.18.

$$\hat{q} = \hat{1} \hat{\mathbf{q}} \hat{1}$$

$$\begin{aligned}
&= (|0, +1\rangle \langle 0, +1| + |0, -1\rangle \langle 0, -1|) \hat{\mathbf{q}} (|0, +1\rangle \langle 0, +1| + |0, -1\rangle \langle 0, -1|) \\
&= |0, +1\rangle \langle 0, +1| \hat{\mathbf{q}} |0, +1\rangle \langle 0, +1| + |0, -1\rangle \langle 0, -1| \hat{\mathbf{q}} |0, -1\rangle \langle 0, -1| \\
&+ |0, +1\rangle \langle 0, +1| \hat{\mathbf{q}} |0, -1\rangle \langle 0, -1| + |0, -1\rangle \langle 0, -1| \hat{\mathbf{q}} |0, +1\rangle \langle 0, +1| \\
&= |0, +1\rangle \langle 0, +1| \hat{\mathbf{q}} |0, -1\rangle \langle 0, -1| + |0, -1\rangle \langle 0, -1| \hat{\mathbf{q}} |0, +1\rangle \langle 0, +1|
\end{aligned}$$

inserendo questo risultato nella formula di $\hat{W} = -e\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot \hat{\mathbf{q}}$ e adoperando 2.19

$$\begin{aligned}
\hat{W} &= -e\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot (|0, +1\rangle \langle 0, +1| \hat{\mathbf{q}} |0, -1\rangle \langle 0, -1| + |0, -1\rangle \langle 0, -1| \hat{\mathbf{q}} |0, +1\rangle \langle 0, +1|) \\
&= -e\boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot [|0, +1\rangle (\langle 0, -1| \hat{\mathbf{q}} |0, +1\rangle)^* \langle 0, -1| + |0, -1\rangle (\langle 0, -1| (\hat{\mathbf{q}} |0, +1\rangle) \langle 0, +1|)] \\
&= \boldsymbol{\mathcal{E}} \cdot [|0, +1\rangle \mathbf{d}^* \langle 0, -1| + |0, -1\rangle \mathbf{d} \langle 0, +1|]
\end{aligned}$$

dove sostituendo gli operatori di Pauli 1.33 e 1.34 si ottiene la 2.20 □

Inoltre il campo elettrico prodotto in laboratorio è talmente debole da far sì che la condizione

$$a_b |e\boldsymbol{\mathcal{E}}| \ll h_{0m}, \Delta h_0 \quad (2.21)$$

con $a_b \sim 10\text{--}8\text{cm}$ sia sempre verificata. Di conseguenza la condizione 1.58 sarà sempre soddisfatta e si potranno usare le approssimazioni 1.59, 1.64, 1.65 per il calcolo degli autovalori ed autoket, ottenendo così

$$h_{\pm 1} = h_{0m} \pm \left[\frac{\Delta h_0}{2} + \frac{|\mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}|^2}{\Delta h_0} \right] + O\left(\frac{a_b^3 |e\boldsymbol{\mathcal{E}}|^3}{\Delta h_0}\right). \quad (2.22)$$

Analogamente gli autostati saranno

$$|+1\rangle = |0, +1\rangle + |0, -1\rangle \frac{\mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}}{\Delta h_0} + O\left(\frac{a_b^2 |e\boldsymbol{\mathcal{E}}|^2}{\Delta h_0^2}\right), \quad (2.23)$$

$$|-1\rangle = -|0, +1\rangle \frac{\mathbf{d}^* \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}}{\Delta h_0} + |0, -1\rangle + O\left(\frac{a_b^2 |e\boldsymbol{\mathcal{E}}|^2}{\Delta h_0^2}\right). \quad (2.24)$$

Dalla relazione 2.22 è possibile notare che l'energia media ed il gap energetico dell'atomo sono definite come

$$h_m = h_{0m} \quad (2.25)$$

e

$$\Delta h = \Delta h_0 + \frac{2|\mathbf{d} \cdot \boldsymbol{\mathcal{E}}|^2}{\Delta h_0} + O\left(\frac{a_b^3 |e\boldsymbol{\mathcal{E}}|^3}{\Delta h_0^2}\right) \quad (2.26)$$

Perciò non c'è uno spostamento dovuto all'effetto Stark ma vi è uno splitting che cresce quadraticamente con il campo elettrico $\boldsymbol{\mathcal{E}}$

2.3 Dinamica di un sistema a due stati

Si studiano adesso i risultati ottenuti nei capitoli precedenti per la dinamica di sistemi a due stati. Per la relazione 1.1 è possibile esprimere l'hamiltoniana del sistema come

$$H = h_m \hat{1} - \hbar \omega \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}, \quad (2.27)$$

dove h_m è un valore energetico, ω è una frequenza e \mathbf{n} è un vettore soddisfacente $|\mathbf{n}| = 1$. Scegliendo uno zero di energia idoneo, è possibile assumere $h_m = 0$, in questo modo l'hamiltoniana ha la forma semplificata

$$\hat{H} = -\hbar \omega \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}. \quad (2.28)$$

Allora per i risultati del Capitolo 1.1 gli autovalori di \hat{H} saranno

$$h_{\pm 1} = \pm \hbar \omega \quad (2.29)$$

ed i rispettivi autoket

$$|\pm 1\rangle = |-\mathbf{n}, \pm 1\rangle. \quad (2.30)$$

L'equazione di Schroedinger dipendente dal tempo che governa l'evoluzione nel tempo dello stato del sistema sarà perciò

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H} |\psi(t)\rangle = -\hbar \omega \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} |\psi(t)\rangle, \quad (2.31)$$

la cui soluzione è

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, 0) |\psi_0\rangle, \quad (2.32)$$

dove $\hat{U}(t, s)$ è l'operatore evoluzione, le cui proprietà principali sono ricordate nell'appendice B, e $|\psi_0\rangle = |\psi(0)\rangle$. L'operatore evoluzione è dato dalla relazione

$$\hat{U}(t, 0) = \exp(-i\hbar^{-1} \hat{H} t). \quad (2.33)$$

Per cui la soluzione dell'equazione di Schroedinger è

$$|\psi(t)\rangle = \exp(i\omega t \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) |\psi(0)\rangle. \quad (2.34)$$

Come visto nel capitolo 1.1 l'esponenziale di Pauli è esprimibile come

$$\exp\left(i\frac{\theta}{2} \mathbf{k} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}\right) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \hat{1} + i \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \mathbf{k} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}, \quad (2.35)$$

sostituendo $\theta = 2\omega t$ e $\mathbf{k} = \mathbf{n}$ si ottiene

$$\exp(i\omega t \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) = \cos(\omega t) \hat{1} + i \sin(\omega t) \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}. \quad (2.36)$$

Inserendo questo risultato nella soluzione di schroedinger 2.34 si ottiene

$$|\psi(t)\rangle = [\cos(\omega t)\hat{1} + i \sin(\omega t)\mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}] |\psi(0)\rangle \quad (2.37)$$

$$= |\psi(0)\rangle \cos(\omega t) + \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}. \quad (2.38)$$

Si supponga adesso che $|\psi(0)\rangle = |e_3, +1\rangle$. Allora la probabilità che il sistema si trovi nello stato $|e_3, -1\rangle$ al tempo t è data da

$$P_{flip}(t) = |\langle \mathbf{e}_3, -1 | \psi(t) \rangle|^2 = |\mathbf{n} \times \mathbf{e}_3|^2 \sin^2(\omega t). \quad (2.39)$$

Dimostrazione.

$$|\langle \mathbf{e}_3, -1 | \psi(t) \rangle|^2 = |\langle \mathbf{e}_3, -1 | (|\psi(0)\rangle \cos(\omega t) + \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \rangle|^2 \quad (2.40)$$

$$= |\langle \mathbf{e}_3, -1 | \mathbf{e}_3, +1 \rangle \cos(\omega t) + \langle \mathbf{e}_3, -1 | \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} | \mathbf{e}_3, +1 \rangle i \sin(\omega t)|^2 \quad (2.41)$$

$$= |\langle \mathbf{e}_3, -1 | \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} | \mathbf{e}_3, +1 \rangle \sin(\omega t)|^2 \quad (2.42)$$

espandendo l'operatore di Pauli secondo 1.28, 1.29 e 1.30 si ottiene

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{e}_3, -1 | \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} | \mathbf{e}_3, +1 \rangle &= \langle \mathbf{e}_3, -1 | (n_1 \hat{\sigma}_1 + n_2 \hat{\sigma}_2 + n_3 \hat{\sigma}_3) | \mathbf{e}_3, +1 \rangle \\ &= n_1 \langle \mathbf{e}_3, -1 | \hat{\sigma}_1 | \mathbf{e}_3, +1 \rangle + n_2 \langle \mathbf{e}_3, -1 | \hat{\sigma}_2 | \mathbf{e}_3, +1 \rangle + n_3 \langle \mathbf{e}_3, -1 | \hat{\sigma}_3 | \mathbf{e}_3, +1 \rangle \\ &= n_1 + i n_2 \end{aligned}$$

sostituendo l'ultimo risultato nella 2.42 e usando la relazione $|n_1 + i n_2|^2 = |\mathbf{n} \times \mathbf{e}_3|^2$ si ottiene la 2.39 □

2.4 Risonanza magnetica nucleare

La risonanza magnetica, NMR, è un fenomeno che si presenta quando i nuclei di alcuni atomi sono immersi in un campo magnetico statico B_0 ed esposti per un tempo fissato Δt ad un secondo campo magnetico oscillante $B_1(t)$ di frequenza ω_f ortogonale al primo. All'inizio dell'intervallo i momenti magnetici dei nuclei sono quasi tutti allineati con B_0 mentre alla fine una frazione P di questi sarà antiallineata. P dipende dalla frequenza ω_f ed ha valore massimo per $\omega_f = \omega_{fres}$, chiamata frequenza di risonanza. Inoltre l'inversione del momento magnetico è accompagnata da emissioni di onde radio la cui energia può essere misurata. In applicazioni mediche le risonanze di queste onde generano un'immagine del campione di materia in cui i nuclei sono contenuti.

Si assuma che i nuclei abbiano spin pari ad $\frac{1}{2}$, questo permetterà di studiare il loro comportamento attraverso la teoria dei sistemi a due stati ed allora l'hamiltoniana dei nuclei sarà

$$\hat{H} = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{B}(t), \quad (2.43)$$

dove $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ è l'operatore momento magnetico nucleare

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = 2\gamma\hat{\mathbf{s}} = \hbar\gamma\hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (2.44)$$

in cui γ è la costante magnetica nucleare. Infine $B(t)$ è il campo magnetico, il quale è la somma del campo magnetico costante B_0 sull'asse z e quello variabile B_1 sul piano x - y .

$$\mathbf{B}(t) = B_1(\cos(\omega_f t)\mathbf{e}_1 + \sin(\omega_f t)\mathbf{e}_2) + B_0\mathbf{e}_3. \quad (2.45)$$

Sostituendo la 2.45 e la 2.44 nella 2.43 si ottiene

$$\hat{H}(t) = -\hbar[\omega_1(\cos(\omega_f t)\hat{\sigma}_1 + \sin(\omega_f t)\hat{\sigma}_2) + \omega_0\hat{\sigma}_3], \quad (2.46)$$

dove

$$\omega_0 = \gamma B_0, \quad (2.47)$$

$$\omega_1 = \gamma B_1. \quad (2.48)$$

Dimostrazione. Infatti usando l'espansione dell'operatore di Pauli 1.28, 1.29, 1.30 e le relazioni precedenti 2.47 e 2.48

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\hbar\gamma\hat{\boldsymbol{\sigma}} [B_1(\cos(\omega_f t)\mathbf{e}_1 + \sin(\omega_f t)\mathbf{e}_2) + B_0\mathbf{e}_3] \\ &= -\hbar\gamma\hat{\sigma}_1 [B_1\cos(\omega_f t) + \hbar\gamma\hat{\sigma}_2\sin(\omega_f t) + \hbar\gamma\hat{\sigma}_3B_0] \\ &= -\hbar\omega_1[\cos(\omega_f t)\hat{\sigma}_1 + \sin(\omega_f t)\hat{\sigma}_2] - \hbar\omega_0\hat{\sigma}_3 \end{aligned}$$

arrivando così alla relazione 2.46 □

Inoltre gli stati dei nuclei evolvono secondo l'equazione di Schroedinger

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (2.49)$$

$$= -\hbar[\omega_1(\cos(\omega_f t)\hat{\sigma}_1 + \sin(\omega_f t)\hat{\sigma}_2) + \omega_0\hat{\sigma}_3] |\psi(t)\rangle. \quad (2.50)$$

La dipendenza dal tempo della hamiltoniana $\hat{H}(t)$ porta l'equazione ad essere difficilmente risolvibile. Per questo è consigliabile prendere in considerazione l'operatore unitario \hat{T} dipendente dal tempo e definito in seguito. $\hat{T}(t, s)$ è un operatore dipendente dal tempo iniziale s e quello finale t , i quali soddisfano le seguenti equazioni

$$i\hbar \frac{\partial \hat{T}(t, s)}{\partial t} = \hat{N}(t)\hat{T}(t, s), \quad (2.51)$$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{T}(t, s)}{\partial s} = -\hat{T}(t, s)\hat{N}(s), \quad (2.52)$$

con la condizione iniziale

$$\hat{T}(s, s) = \hat{1}. \quad (2.53)$$

Definendo la rappresentazione di N tramite l'hamiltoniana indipendente dal tempo

$$\hat{N} = \frac{\hbar\omega_f}{2}\hat{\sigma}_3, \quad (2.54)$$

è possibile trovare l'operatore evoluzione unitario $\hat{T}(t, s)$ risolvendo le equazioni 2.51 e 2.52 con la condizione iniziale 2.53

$$\hat{T}(t, s) = \exp\left(-\frac{i\omega_f(t-s)}{2}\hat{\sigma}_3\right). \quad (2.55)$$

La rappresentazione di N è definita svolgendo la trasformazione $|\psi\rangle_T = \hat{T}^{-1}|\psi\rangle$ sui ket usando per ogni istante di tempo t l'operatore unitario $\hat{T}(t, 0)$. Perciò la rappresentazione N del ket del sistema $|\psi(t)\rangle$ diventa

$$|\psi(t)\rangle_N = \hat{T}(t, 0)^{-1} |\psi(t)\rangle. \quad (2.56)$$

Perciò tramite la 2.56 la rappresentazione N dello stato $|\psi(t)\rangle_N$ sarà

$$|\psi(t)\rangle_N = \exp\left(\frac{i\omega_f t}{2}\hat{\sigma}_3\right) |\psi(t)\rangle \quad (2.57)$$

e la rappresentazione N dell'Hamiltoniana data dalla relazione

$$\hat{H}^{(N)}(t) = \hat{T}(t, 0)^+ (\hat{H}(t) - \hat{N}(t)) \hat{T}(t, 0) \quad (2.58)$$

sarà quindi

$$\hat{H}^{(N)} = -\hbar \left[\omega_1 \hat{\sigma}_1 + \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right) \hat{\sigma}_3 \right], \quad (2.59)$$

dove è importante notare l'indipendenza dal tempo.

Dimostrazione. Scrivendo $\mathbf{B}(t)$ tramite la base sferica si ottiene

$$\mathbf{B}(t) = \frac{B_1}{2}(\exp(-i\omega_f t)\mathbf{e}_{+1} + \exp(i\omega_f t)\mathbf{e}_{-1}) + B_0\mathbf{e}_0 \quad (2.60)$$

tramite il quale l'hamiltoniana 2.46 diventa

$$\hat{H}(t) = -\frac{\hbar\omega_1}{2}(\exp(-i\omega_f t)\hat{\sigma}_{+1} + \exp(i\omega_f t)\hat{\sigma}_{-1}) - \hbar\omega_0\hat{\sigma}_0 \quad (2.61)$$

mentre l'Hamiltoniana fittizia \hat{N} e l'operatore evoluzione adesso associato divengono rispettivamente

$$\hat{N} = \frac{\hbar\omega_f}{2}\hat{\sigma}_0 \quad (2.62)$$

$$\hat{T}(t, s) = \exp\left(-\frac{i\omega_f(t-s)}{2}\hat{\sigma}_0\right) \quad (2.63)$$

Allora la rappresentazione N dell'hamiltoniana sarà

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(N)}(t) &= \hat{T}(t, 0)^+ (\hat{H}(t) - \hat{N}) \hat{T}(t, 0) \\ &= -\hbar \exp\left(\frac{i\omega_f t}{2}\hat{\sigma}_0\right) \left[\frac{\omega_1}{2} (\exp(-i\omega_f t)\hat{\sigma}_{+1} + \exp(i\omega_f t)\hat{\sigma}_{-1}) \right] \\ &+ \left[\frac{\omega_1}{2} \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right) \hat{\sigma}_0 \right] \exp\left(-\frac{i\omega_f t}{2}\hat{\sigma}_0\right) \\ &= -\hbar \left[\frac{\omega_1}{2} (\exp(-i\omega_f t)\hat{\sigma}_{+1}(t) + \exp(i\omega_f t)\hat{\sigma}_{-1}(t)) + \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right) \hat{\sigma}_0 \right] \end{aligned} \quad (2.64)$$

dove gli operatori $\hat{\sigma}_{\pm 1}(t)$ sono definiti come

$$\hat{\sigma}_{\pm 1}(t) = \exp\left(\frac{i\omega_f t}{2}\hat{\sigma}_0\right) \hat{\sigma}_{\pm 1} \exp\left(-\frac{i\omega_f t}{2}\hat{\sigma}_0\right) \quad (2.65)$$

Per risolvere esplicitamente $\hat{\sigma}_{\pm 1}(t)$ notiamo che soddisfano l'equazione differenziale

$$\begin{aligned} \frac{d\hat{\sigma}_{\pm 1}(t)}{dt} &= \exp\left(\frac{i\omega_f t}{2}\hat{\sigma}_0\right) \frac{i\omega_f}{2} [\hat{\sigma}_0\hat{\sigma}_{\pm 1} - \hat{\sigma}_{\pm 1}\hat{\sigma}_0] \exp\left(-\frac{i\omega_f t}{2}\hat{\sigma}_0\right) \\ &= \frac{i\omega_f}{2} \exp\left(\frac{i\omega_f t}{2}\hat{\sigma}_0\right) [\hat{\sigma}_0, \hat{\sigma}_{\pm 1}] \exp\left(-\frac{i\omega_f t}{2}\hat{\sigma}_0\right) \\ &= \frac{i\omega_f}{2} \exp\left(\frac{i\omega_f t}{2}\hat{\sigma}_0\right) (\pm 2\hat{\sigma}_{\pm 1}) \exp\left(-\frac{i\omega_f t}{2}\hat{\sigma}_0\right) \\ &= \pm i\omega_f \hat{\sigma}_{\pm 1}(t) \end{aligned}$$

con la condizione iniziale $\hat{\sigma}_{\pm 1}(0) = \hat{\sigma}_{\pm 1}$. Perci  $\hat{\sigma}_{\pm 1}(t)$ sar  dato da

$$\hat{\sigma}_{\pm 1}(t) = \exp(\pm i\omega_f t) \hat{\sigma}_{\pm 1} \quad (2.66)$$

inserendo questo ultimo risultato nella Hamiltoniana 2.64 e sostituendo le basi ortonormali a quelle sferiche si trova

$$\hat{H}^{(N)}(t) = -\hbar \left[\frac{\omega_1}{2} (\hat{\sigma}_{+1} + \hat{\sigma}_{-1}) + \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right) \hat{\sigma}_0 \right] \quad (2.67)$$

$$= -\hbar \left[\omega_1 \hat{\sigma}_1 + \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right) \hat{\sigma}_3 \right] \quad (2.68)$$

ottenendo così la relazione 2.59 □

La N rappresentazione dell'equazione di Schroedinger dei nuclei prenderà la forma

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle_N}{dt} = \hat{H}^{(N)}(t) |\psi(t)\rangle_N \quad (2.69)$$

$$= -\hbar \left[\omega_1 \hat{\sigma}_1 + \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right) \hat{\sigma}_3 \right] |\psi(t)\rangle_N. \quad (2.70)$$

Si noti che l'equazione 2.70 ha la stessa forma dell'equazione 2.31 con la frequenza w pari a

$$\omega = \left[\omega_1^2 + \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.71)$$

ed il vettore unità \mathbf{n} come

$$\mathbf{n} = \frac{\omega_1}{\omega} \mathbf{e}_1 + \frac{1}{\omega} \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right) \mathbf{e}_3. \quad (2.72)$$

Di conseguenza sarà possibile risolvere l'equazione tramite la 2.37 con $|\psi(t)\rangle_N$ al posto di $|\psi(t)\rangle$. Supponendo che il sistema sia nello stato $|\mathbf{e}_0, +1\rangle$ al tempo $t = 0$, allora la probabilità di trovarlo nello stato $|\mathbf{e}_0, -1\rangle$ al tempo t sarà

$$P_{flip}(t) = |\langle \mathbf{e}_0, -1 | \psi(t) \rangle_N|^2. \quad (2.73)$$

Dimostrazione. usando la 2.57 si ha

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{e}_0, -1 | \psi(t) \rangle &= \langle \mathbf{e}_0, -1 | \exp \left(-\frac{i\omega_f t}{2} \hat{\sigma}_0 \right) | \psi(t) \rangle_N \\ &= \exp \left(\frac{i\omega_f t}{2} \right) \langle \mathbf{e}_0, -1 | \psi(t) \rangle_N \end{aligned}$$

dalla quale segue 2.73 □

Dalla espressione generale 2.39 si ha $P_{flip}(t) = (n_1^2 + n_2^2) \sin^2(\omega t)$. Sostituendo in questo le relazioni 2.71 e 2.72 si ottiene

$$P_{flip}(t) = \omega_1^2 \left[\omega_1^2 + \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right)^2 \right]^{-1} \sin^2 \left\{ \left[\omega_1^2 + \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right)^2 \right]^{1/2} t \right\} \quad (2.74)$$

Di conseguenza si ottiene la frazione massima di momenti magnetici dopo un intervallo Δt quando $\omega = \omega_f$ e soddisfa la condizione

$$\left[\omega_1^2 + \left(\omega_0 + \frac{\omega_{fres}}{2} \right) \right]^{1/2} \Delta t = (2n + 1)\pi/2 \quad (2.75)$$

la quale massimizza il valore del sin.

"Infine si noti l'importanza dell'applicazioni mediche della risonanza magnetica nucleare, la quale è ormai tra le tecniche diagnostiche più diffuse. Con questo metodo è infatti possibile avere immagini dettagliate del corpo umano e, grazie a ciò, molte patologie e alterazioni a carico degli organi interni possono essere visualizzate e facilmente diagnosticate. E' particolarmente utile per lo studio dei tessuti ricchi di acqua e quindi di atomi di idrogeno, per questo è usata soprattutto nella diagnosi delle malattie del cervello e della colonna vertebrale, degli organi dell'addome, dei vasi sanguigni principali e del sistema muscolo-scheletrico. " fonte applicazioni NMR.

2.5 Atomi in un campo elettromagnetico laser

Vogliamo studiare l'evoluzione nel tempo di un atomo con un elettrone debolmente legato, per esempio un atomo alcalino, immerso in un campo elettromagnetico di un fascio laser. La luce del laser è monocromatica e se la sua frequenza ω_f non è troppo alta l'atomo può trovarsi solo in due stati possibili, quello fondamentale ed il primo stato eccitato. Pertanto è possibile studiarlo come un sistema a due stati.

Siano \hat{H}_0 , $h_{0,\pm 1}$, $|0, \pm 1\rangle$ rispettivamente l'hamiltoniana e gli autovalori ed autostati dell'energia in assenza di campi esterni. Si assuma che $h_{0,-1} < h_{0,+1}$ così che $|0, -1\rangle$, $|0, +1\rangle$ siano rispettivamente lo stato fondamentale ed il primo stato eccitato di parità ± 1 . Quando l'onda elettromagnetica del laser incontra l'atomo, il campo elettrico $\mathcal{E}(t)$ si accoppia con questo e la perturbazione risultante $\hat{W}(t)$ è

$$\hat{W}(t) = -e\mathcal{E}(t)\cdot\hat{\mathbf{q}}, \quad (2.76)$$

dove e e $\hat{\mathbf{q}}$ sono la carica elettrica e l'operatore posizione dell'elettrone esterno dell'atomo. Gli elettroni interni, essendo fortemente legati non saranno affetti in misura rilevante dal campo (come già detto nel capitolo 2.2). Per esprimere l'energia di perturbazione $\hat{W}(t)$ tramite operatori di Pauli si usufruirà dei calcoli già fatti nel capitolo 2.2 per un campo elettrico costante \mathcal{E} nel caso dell'effetto Stark. Non ci saranno cambiamenti nel caso in cui il campo elettrico sia dipendente dal tempo $\mathcal{E}(t)$ e l'energia di perturbazione $\hat{W}(t)$ sarà

$$\hat{W}(t) = \frac{1}{2}\mathbf{d}^* \cdot \mathcal{E}(t)\hat{\sigma}_{+1} + \frac{1}{2}\mathbf{d} \cdot \mathcal{E}(t)\hat{\sigma}_{-1}, \quad (2.77)$$

dove la transizione del momento elettrico è data da

$$\mathbf{d} = -e\langle -1, 0|\hat{\mathbf{q}}|1, 0\rangle \quad (2.78)$$

come segue dall'equazioni 2.20 e 2.19, dove $\hat{\sigma}_\alpha$ sono gli operatori sferici di Pauli dati dalle equazioni 1.33, 1.34 con $|\mathbf{e}_0, \pm 1\rangle = |0, \pm 1\rangle$.

Per un fascio laser, il campo elettrico $\mathcal{E}(t)$ è armonico e pari a

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0 \exp(-i\omega_f t) + \mathcal{E}_0^* \exp(i\omega_f t). \quad (2.79)$$

Inoltre si definiscono frequenze di Rabi

$$\Omega = \mathbf{d}^* \cdot \mathcal{E}_0 \hbar, \quad (2.80)$$

$$\tilde{\Omega} = \mathbf{d}^* \cdot \mathcal{E}_0^* \hbar. \quad (2.81)$$

Queste sono generalmente complesse e tramite di esse è possibile esprimere la perturbazione energetica $\hat{W}(t)$ come

$$\hat{W}(t) = \frac{\hbar}{2} \left[\left(\Omega \exp(-i\omega_f t) + \tilde{\Omega} \exp(i\omega_f t) \right) \hat{\sigma}_{+1} + \left(\tilde{\Omega}^* \exp(-i\omega_f t) + \Omega^* \exp(i\omega_f t) \right) \hat{\sigma}_{-1} \right]. \quad (2.82)$$

L'evoluzione temporale dell'atomo è descritta in modo migliore tramite la rappresentazione di Dirac già vista nell'appendice 2.4. Scriviamo l'Hamiltoniana dell'atomo \hat{H}_0 tramite la 1.46 come

$$\hat{H}_0 = h_{0m}\hat{1} + \frac{\hbar\Delta\omega_0}{2}\hat{\sigma}_0, \quad (2.83)$$

dove h_{0m} è l'energia media dell'atomo 1.44 mentre $\Delta\omega_0$ è il gap di frequenza relativo al gap energetico Δh_0 1.45 pari a

$$\Delta\omega_0 = \frac{\Delta h_0}{\hbar}. \quad (2.84)$$

L'operatore evoluzione, si veda l'appendice B per una breve trattazione delle sue principali proprietà, dell'atomo imperturbato è dato dall'espressione

$$\hat{U}_0(t, 0) = \exp\left(-i\hbar^{-1}t\hat{H}_0\right), \quad (2.85)$$

sostituendo la relazione 2.83 si ottiene

$$\hat{U}_0(t, 0) = \exp\left(-i\hbar^{-1}h_{0m}t\hat{1} - \frac{i\Delta\omega_0 t}{2}\hat{\sigma}_0\right). \quad (2.86)$$

La rappresentazione di Dirac del ket è definita come

$$|\psi(t)\rangle_D = \hat{U}_0(t, 0)^{-1} |\psi(t)\rangle, \quad (2.87)$$

sostituendo nella relazione precedente la 2.86 si ottiene

$$|\psi(t)\rangle_D = \exp\left(-i\hbar^{-1}h_{0m}t\hat{1} - \frac{i\Delta\omega_0 t}{2}\hat{\sigma}_0\right) |\psi(t)\rangle. \quad (2.88)$$

Infine la rappresentazione di Dirac dell'Hamiltoniana sarà data da

$$\begin{aligned} \hat{H}^{(D)}(t) &= \hat{W}_D(t) \\ &= \hat{U}_0(t, 0)^+ \hat{W}(t) \hat{U}_0(t, 0) \\ &= \frac{\hbar}{2} \left[\left(\Omega \exp(i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) + \tilde{\Omega} \exp(i(\Delta\omega_0 + \omega_f)t) \right) \hat{\sigma}_{+1} \right] \\ &\quad + \frac{\hbar}{2} \left[\left(\tilde{\Omega}^* \exp(-i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) + \Omega^* \exp(-i(\Delta\omega_0 + \omega_f)t) \right) \hat{\sigma}_{-1} \right] \end{aligned} \quad (2.89)$$

Dimostrazione. Dalla definizione

$$\hat{H}^{(D)}(t) = \hat{U}_0(t, 0)^+ \hat{W}(t) \hat{U}_0(t, 0) = \hat{W}_D(t) \quad (2.90)$$

abbiamo

$$\hat{W}_D(t) = \frac{\hbar}{2} \left[\left(\Omega \exp(-i\omega_f t) + \tilde{\Omega} \exp(i\omega_f t) \right) \hat{\sigma}_{+1}(t) \right] \quad (2.91)$$

$$+ \frac{\hbar}{2} \left[\left(\tilde{\Omega}^* \exp(-i\omega_f t) + \Omega^* \exp(i\omega_f t) \right) \hat{\sigma}_{-1}(t) \right] \quad (2.92)$$

dove $\hat{\sigma}_{\pm 1}(t)$ è dato da

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_{\pm 1}(t) &= \hat{U}_0(t, 0)^+ \hat{\sigma}_{\pm 1} \hat{U}_0(t, 0) \\ &= \exp\left(\frac{i\Delta\omega_0 t}{2} \hat{\sigma}_0\right) \hat{\sigma}_{\pm 1} \exp\left(-\frac{i\Delta\omega_0 t}{2} \hat{\sigma}_0\right). \end{aligned}$$

Compiendo un calcolo analogo a quello fatto nel calcolo di 2.66 si trova

$$\hat{\sigma}_{\pm 1}(t) = \exp(\pm i\Delta\omega_0 t) \hat{\sigma}_{\pm 1}. \quad (2.93)$$

Inserendo il precedente risultato nell'equazione 2.91 si ottiene

$$\hat{W}_D(t) = \frac{\hbar}{2} \left[\left(\Omega \exp(-i\omega_f t) + \tilde{\Omega} \exp(i\omega_f t) \right) \exp(+i\Delta\omega_0 t) \hat{\sigma}_{+1} \right] \quad (2.94)$$

$$+ \frac{\hbar}{2} \left[\left(\tilde{\Omega}^* \exp(-i\omega_f t) + \Omega^* \exp(i\omega_f t) \right) \exp(-i\Delta\omega_0 t) \hat{\sigma}_{-1} \right] \quad (2.95)$$

da cui è possibile ricondursi facilmente alla 2.89. \square

Il regime di risonanza è definito dalla condizione

$$|\Delta\omega_0 - \omega_f| \ll \Delta\omega_0, \omega_f. \quad (2.96)$$

Sotto questa condizione, la fase $\exp(i(\Delta\omega_0 + \omega_f)t)$ varia più rapidamente rispetto a quella $\exp(i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t)$. Inoltre l'atomo ha un minimo di inerzia, il quale gli rende impossibile reagire alle oscillazioni veloci associate alla prima fase mentre riesce a reagire alle oscillazioni della seconda. Per questo motivo possiamo trascurare i termini di $\hat{W}_D(t)$ contenenti la fase $\exp(i(\Delta\omega_0 + \omega_f)t)$ e tenere solo quelli che moltiplicano $\exp(i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t)$, ottenendo così

$$\hat{W}_D(t) = \frac{\hbar}{2} \left[\Omega \exp(i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) \hat{\sigma}_{+1} + \Omega^* \exp(-i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) \hat{\sigma}_{-1} \right] \quad (2.97)$$

Dimostrazione. \square

Questo modo di procedere è chiamato **approssimazione di un'onda rotante**. La rappresentazione di Dirac dell'equazione di schroedinger diventa

$$\begin{aligned} \frac{d|\psi(t)\rangle_D}{dt} &= -i\hbar^{-1} \hat{W}_D(t) |\psi(t)\rangle_D \\ &= -\frac{i}{2} \left[\Omega \exp(i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) \hat{\sigma}_{+1} \right] |\psi(t)\rangle_D \end{aligned} \quad (2.98)$$

$$+ -\frac{i}{2} [\Omega^* \exp(-i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) \hat{\sigma}_{-1}] |\psi(t)\rangle_D \quad (2.99)$$

Per risolvere questa equazione è conveniente usare la seguente relazione

$$|\psi(t)\rangle_D = \exp\left(\frac{i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t}{2} \hat{\sigma}_0\right) |\phi(t)\rangle \quad (2.100)$$

dove $|\phi(t)\rangle$ è dato da

$$\frac{d|\phi(t)\rangle}{dt} = -\frac{i}{2} [(\Delta\omega_0 - \omega_f)\hat{\sigma}_0 + \Omega\hat{\sigma}_{+1} + \Omega^*\hat{\sigma}_{-1}] |\phi(t)\rangle. \quad (2.101)$$

Così facendo l'equazione di Schroedinger 2.98 assume una forma semplificata con hamiltoniana efficace H_{eff} indipendente dal tempo.

Dimostrazione. Dalla 2.100 si ha

$$\frac{d|\psi(t)\rangle_D}{dt} = \exp\left(\frac{i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t}{2} \hat{\sigma}_0\right) \left[\frac{i(\Delta\omega_0 - \omega_f)}{2} \hat{\sigma}_0 |\phi(t)\rangle + \frac{d|\phi(t)\rangle}{dt} \right] \quad (2.102)$$

similmente si sostituisca la 2.100 nella parte destra della 2.98 ottenendo

$$-\frac{i}{2} [\Omega \exp(i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) \hat{\sigma}_{+1} + \Omega^* \exp(-i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) \hat{\sigma}_{-1}] |\psi(t)\rangle_D \quad (2.103)$$

$$= -\frac{i}{2} \exp\left(-\frac{i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t}{2} \hat{\sigma}_0\right) [\Omega \exp(i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) \hat{\sigma}_{+1}(t)] |\psi(t)\rangle \quad (2.104)$$

$$-\frac{i}{2} \exp\left(-\frac{i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t}{2} \hat{\sigma}_0\right) [\Omega^* \exp(-i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) \hat{\sigma}_{-1}(t)] |\psi(t)\rangle \quad (2.105)$$

dove gli operatori $\hat{\sigma}_{\pm 1}(t)$ sono definiti come

$$\hat{\sigma}_{\pm 1}(t) = \exp\left(-\frac{i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t}{2} \hat{\sigma}_0\right) \hat{\sigma}_{\pm 1} \exp\left(\frac{i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t}{2} \hat{\sigma}_0\right) \quad (2.106)$$

facendo un calcolo analogo a quello 2.66 si trova

$$\hat{\sigma}_{\pm 1}(t) = \exp(\mp i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) \hat{\sigma}_{\pm 1}. \quad (2.107)$$

Sostituendo la 2.107 nella relazione 2.104 si ottiene

$$-\frac{i}{2} [\Omega \exp(i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) \hat{\sigma}_{+1} + \Omega^* \exp(-i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) \hat{\sigma}_{-1}] |\psi(t)\rangle_D \quad (2.108)$$

$$= -\frac{i}{2} \exp\left(\frac{i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t}{2} \hat{\sigma}_0\right) [\Omega \hat{\sigma}_{+1} + \Omega^* \hat{\sigma}_{-1}] |\phi(t)\rangle. \quad (2.109)$$

Combinandolo con 2.102 si trova 2.101 □

L'equazione 2.101 è simile alla 2.31 con ω data da

$$\omega = \left[|\Omega|^2 + \left(\frac{\Delta\omega_0 - \omega_f}{2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.110)$$

ed il vettore unità \mathbf{n} da

$$\mathbf{n} = -\frac{1}{2\omega} [(\Delta\omega_0 - \omega_f)\mathbf{e}_0 + \Omega\mathbf{e}_{+1} + \Omega^*\mathbf{e}_{-1}] \quad (2.111)$$

è perciò risolta dall'equazione 2.34 con $|\phi(t)\rangle$ al posto di $|\psi(t)\rangle$.

Si supponga che il sistema si trovi nello stato fondamentale $|-1, 0\rangle$ al tempo t . Allora la probabilità di trovarlo nello stato eccitato $|+1, 0\rangle$ al tempo t è

$$P_{abs}(t) = |\langle +1, 0 | \phi(t) \rangle|^2 \quad (2.112)$$

in analogia con la relazione 2.73

Appendice A

Dimostrazione 2.12

Usando la definizione dell'operatore parità 2.13 e l'equivalenza $\langle \mathbf{x} | -\mathbf{x}' \rangle = \delta(x - x')$

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{x}' | \hat{P}^+ | \mathbf{x} \rangle &= \langle \mathbf{x} | | -\mathbf{x}' \rangle^* \\ &= \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \\ &= \delta(\mathbf{x}' - \mathbf{x}) \\ &= \langle \mathbf{x}' | | -\mathbf{x} \rangle \\ &= \langle \mathbf{x}' | \hat{P} | \mathbf{x} \rangle\end{aligned}$$

Di conseguenza $\hat{P}^+ = \hat{P}$, dimostrando che l'operatore \hat{P} è reale. Inoltre

$$\begin{aligned}\hat{P}^2 | \mathbf{x} \rangle &= \hat{P} \hat{P} | \mathbf{x} \rangle \\ &= \hat{P} | -\mathbf{x} \rangle \\ &= | \mathbf{x} \rangle \\ &= \hat{1} | \mathbf{x} \rangle\end{aligned}$$

notando che $| \mathbf{x} \rangle$ costituisce una base ortonormale, si deduce che $\hat{P}^2 = \hat{1}$ e quindi $\hat{P}^{-1} = \hat{P}$. Dato $| \Phi \rangle$ si definisca adesso gli stati $| 0, \pm 1 \rangle$

$$| \Phi, \pm 1 \rangle = \frac{1}{2} (\hat{1} \pm \hat{P}) | \phi \rangle \tag{A.1}$$

Ricordando che $\hat{P}^2 = \hat{1}$ e 2.13.

$$\begin{aligned}\hat{P} | \Phi, \pm 1 \rangle &= \hat{P} \frac{1}{2} (\hat{1} \pm \hat{P}) | \phi \rangle \\ &= \frac{1}{2} (\hat{P} + \hat{P}^2) | \Phi \rangle \\ &= \frac{1}{2} (\hat{P} \pm \hat{1}) | \Phi \rangle\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \pm \frac{1}{2} (\hat{1} \pm \hat{P}) |\Phi\rangle \\
&= (\pm 1) |\Phi, \pm 1\rangle \\
&= |\Phi, \pm 1\rangle (\pm 1)
\end{aligned}$$

Perciò i ket $|\Phi, \pm 1\rangle$ sono degli autoket di \hat{P} appartenenti agli autovalori ± 1 . Dalla definizione della base A.1 è possibile trovare la scomposizione di $|\Phi\rangle$.

$$\begin{aligned}
|\Phi, +1\rangle + |\Phi, -1\rangle &= \frac{1}{2} [(\hat{1} + \hat{P}) + (\hat{1} - \hat{P})] |\Phi\rangle \\
&= |\Phi\rangle
\end{aligned}$$

Considerando che $|\phi\rangle$ sia arbitrario allora gli autoket di \hat{P} appartenenti all'autovalore ± 1 copriranno tutto lo spazio di Hilbert. Perciò \hat{P} non è solo reale, a anche autoaggiunto. Inoltre il suo spettro consiste nella coppia di numeri ± 1

Appendice B

Operatore evoluzione

In presenza di un atomo in un campo elettromagnetico la sua hamiltoniana è dipendente dal tempo $\hat{H}(t)$. Si ricordi che l'evoluzione temporale di uno stato ket $|\psi(t)\rangle$ del sistema è governato dall'equazione di Schroedinger

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle. \quad (\text{B.1})$$

Una volta posta la condizione iniziale $|\psi(0)\rangle = |\psi_0\rangle$, è possibile determinare $|\psi(t)\rangle$. Dalla linearità dell'equazione di Schroedinger B.1, se $|\psi_1(t)\rangle$ e $|\psi_2(t)\rangle$ sono soluzioni tale che $|\psi_1(0)\rangle = |\psi_{10}\rangle, |\psi_2(0)\rangle = |\psi_{20}\rangle$. Allora $|\psi(t)\rangle = |\psi_1(t)\rangle c_1 + |\psi_2(t)\rangle c_2$ è una soluzione tale che $|\psi(0)\rangle = |\psi_{10}\rangle c_1 + |\psi_{20}\rangle c_2$ ed esiste un operatore lineare $\hat{U}(t, 0)$ tale che la soluzione dell'equazione di Schroedinger possa essere espressa come

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, 0) |\psi_0\rangle. \quad (\text{B.2})$$

Inoltre per la condizione iniziale si ha $|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, 0) |\psi(0)\rangle$. Si noti che la scelta del tempo iniziale 0 è arbitraria e perciò è possibile ricavarsi la relazione più generale

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, s) |\psi(s)\rangle, \quad (\text{B.3})$$

dove $\hat{U}(t, s)$ è un operatore lineare che implementa l'evoluzione nel tempo dello stato ket dal tempo s al tempo t . Questo operatore è chiamato operatore evoluzione e la sua dipendenza da t ad s è governata dalle equazioni dell'operatore evoluzione

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, s)}{\partial t} = \hat{H}(t) \hat{U}(t, s), \quad (\text{B.4})$$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, s)}{\partial s} = -\hat{U}(t, s) \hat{H}(s) \quad (\text{B.5})$$

con la condizione iniziale

$$\hat{U}(s, s) = \hat{1}. \quad (\text{B.6})$$

L'equazione B.4 assicura la compatibilità di B.3 l'equazione di Schroedinger B.1. Invece la relazione B.5 garantisce che $|\psi(t)\rangle$ non dipenda dal tempo iniziale s . Infine la B.6 ci assicura che $|\psi(t)\rangle$ diventi $|\psi(s)\rangle$ per $t = s$.

Dalle relazioni B.4 - B.6 segue che $\hat{U}(t, s)$ è unitario

$$\hat{U}(t, s)^+ = \hat{U}(t, s)^{-1}, \quad (\text{B.7})$$

proprietà riflessa nella conservazione della probabilità

$$\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = 1. \quad (\text{B.8})$$

Inoltre $\hat{U}(t, s)$ rispetta la catena d'identità

$$\hat{U}(t, u)\hat{U}(u, s) = \hat{U}(t, s), \quad (\text{B.9})$$

proprietà riflessa nella natura compositiva dell'evoluzione del tempo

$$\hat{U}(t, u)\hat{U}(u, s) |\psi(s)\rangle = \hat{U}(t, s) |\psi(s)\rangle = |\psi(t)\rangle. \quad (\text{B.10})$$

Operatori rilevanti $\hat{A}(t)$ possono essere indipendenti dal tempo. la loro evoluzione nel tempo è comunque dovuta a fattori esterni e non alla dinamica interna del sistema. Perciò non sarà governata né dalle equazioni differenziali, come quella di Schroedinger, né dall'operatore evoluzione associato. Di conseguenza l'equazione di Schroedinger si riduce alla computazione esplicita dell'operatore evoluzione associato $\hat{U}(t, s)$. Quest'ultimo problema è molto difficile da risolvere ma esiste un'importante caso dove è possibile ottenere un'espressione esplicita. Supponiamo che l'hamiltoniana $\hat{H}(t)$ non dipenda dal tempo, così che

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0. \quad (\text{B.11})$$

Allora l'operatore evoluzione $\hat{U}(t, s)$ è dato dall'espressione

$$\hat{U}(t, s) = \exp\left(-i\hbar^{-1}(t-s)\hat{H}_0\right) = \hat{U}_0(t, s). \quad (\text{B.12})$$

Bibliografia

- [1] **C.Cohen-Tannoudji, B.Diu e F.Laloë**, *Quantum Mechanics*, Wiley (1977).
- [2] **R.Eisberg e R.Resnick**, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles 2nd ed.*, Wiley Sons, (1985).
- [3] **R.Feynman**, *The Feynman Lectures on Physics P 1, 3 (2nd ed.)*, Addison-Wesley, (2005).
- [4] **A.P.French e E.Taylor**, *An Introduction to Quantum Physics*, W. W. Norton Company, (1978).
- [5] **S.Gasiorowicz**, *Quantum Physics (3rd ed.)*, Wiley, (2003).
- [6] **D.Griffiths**, *Quantum Mechanics*, North-Holland, (2005).
- [7] **J.Townsend**, *A Modern Approach to Quantum Mechanics (2nd ed.)*, University Science Books, (2012).
- [8] **N.Zettili**, *Quantum Mechanics: Concepts and Applications*, Chichester, UK: Wiley, (2009).