

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

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

Sistemi quantistici a due stati

Relatore:
Prof. Roberto Zucchini

Presentata da:
Gianluca Mega

Anno Accademico 2020/2021

Premessa

Un sistema a due stati -o a due livelli- è un modello teorico elementare della fisica quantistica, che, oltre ad avere un'importanza didattica, descrive esattamente alcune situazioni sperimentali con notevoli risvolti applicativi: dalla risonanza magnetica in campo medico fino al Qubit in informatica quantistica. In generale un sistema a due stati è un sistema che può quantisticamente esistere ed evolvere come sovrapposizione di soli due stati indipendenti. Un naturale esempio di sistema a due stati è ogni particella quantomeccanica di spin- $\frac{1}{2}$. Una misura dello spin della particella porta infatti sperimentalmente a soltanto due possibili valori, corrispondenti a due soli stati indipendenti. La particella di spin- $\frac{1}{2}$ rappresenta perciò in fisica il sistema a due stati per antonomasia. Eppure ogni sistema quantistico (si pensi all'oscillatore armonico) con energia non sufficiente ad andare oltre il primo stato eccitato può certamente essere modellizzato come sistema a due stati, da identificarsi con il livello fondamentale e il primo livello eccitato. Introducendo dapprima il formalismo matematico di Pauli per gli operatori -in particolare per l'operatore Hamiltoniano- saremo poi in grado di applicare i risultati teorici al modello per la molecola H_2^+ e per l'effetto Stark, nonché a spiegare fenomeni importanti come la Risonanza Magnetica Nucleare, e l'assorbimento atomico di energia luminosa.

Indice

1	Generalità sui sistemi a due stati	3
1.1	Introduzione	3
1.2	Formalismo di Pauli	4
1.3	Sfera di Bloch	10
1.4	Spettro energetico	14
2	Applicazioni statiche	17
2.1	Molecola H_2^+	17
2.2	Effetto Stark	19
3	Applicazioni dinamiche	23
3.1	Introduzione	23
3.2	Risonanza Magnetica Nucleare	26
3.3	Atomo Alcalino in un Laser	29
A	Operatore di Parità	35
B	Trattazione perturbativa per autovalori e autostati	37
C	Operatore di Evoluzione	40

Capitolo 1

Generalità sui sistemi a due stati

1.1 Introduzione

In un sistema a due stati ogni generico stato $|\psi\rangle$ esiste come sovrapposizione quantistica di due soli stati indipendenti che chiamiamo ora intuitivamente: stato $|0\rangle$ e stato $|1\rangle$. Ogni stato $|\psi\rangle$ è esprimibile come combinazione -sovrapposizione- lineare dei due stati di base.

$$|\psi\rangle = c_0|0\rangle + c_1|1\rangle \quad (1.1)$$

con $c_0, c_1 \in \mathbb{C}$. I due stati $|0\rangle$ e $|1\rangle$ generano così uno spazio di Hilbert bidimensionale complesso.

L'assunzione che $|0\rangle$ e $|1\rangle$ siano indipendenti si traduce matematicamente nella proprietà per i due stati di essere ortogonali tra loro:

$$\langle 0|1\rangle = \langle 1|0\rangle = 0 \quad (1.2)$$

La trasformazione di uno stato quantistico $|\psi\rangle$ in un altro stato quantistico $|\phi\rangle$ ha le caratteristiche di un operatore lineare:

$$\hat{A}|\psi\rangle = |\phi\rangle \quad (1.3)$$

Di particolare interesse è la classe degli operatori autoaggiunti (i cui autovalori sono numeri reali), ai quali sono associate le osservabili fisiche. Un operatore è autoaggiunto se vale: $\hat{A}^+ = \hat{A}$.

Concentriamo ora il nostro interesse sugli operatori in un sistema a due stati. Rappresentando lo stato $|\psi\rangle$ col vettore bidimensionale delle sue componenti (c_0, c_1) , la trasformazione lineare dello stato $|\psi\rangle$ nello stato $|\phi\rangle$ ad opera di \hat{A} , è rappresentata da una matrice 2x2 con 4 componenti indipendenti: $(A_0, A_1, A_2, A_3) \in \mathbb{C}$:

$$\hat{A}|\psi\rangle = \begin{pmatrix} A_0 & A_1 \\ A_2 & A_3 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_0c_1 + A_1c_2 \\ A_2c_1 + A_3c_2 \end{bmatrix} = |\phi\rangle \quad (1.4)$$

Dunque, mentre lo stato $|\psi\rangle$ appartiene a uno spazio bidimensionale, un generico operatore \hat{A} di un sistema a due stati appartiene a uno spazio quadridimensionale.

Così come $|0\rangle$ e $|1\rangle$ rappresentano una base per lo spazio vettoriale bidimensionale degli stati, ricerchiamo ora una base di quattro operatori indipendenti che generino l'algebra quadridimensionale degli operatori. Una scelta banale ma non convenzionale potrebbe essere ad esempio la seguente:

$$\hat{A} = \begin{pmatrix} A_0 & A_1 \\ A_2 & A_3 \end{pmatrix} = A_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + A_1 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + A_2 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + A_3 \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

in termini di 4 matrici linearmente indipendenti. Nello studio dei sistemi a due stati è però molto più conveniente effettuare un altro tipo di scelta per gli operatori di base. Questo formalismo operatoriale che andremo a trattare è dovuto a Wolfgang Pauli.

1.2 Formalismo di Pauli

Introduciamo la scelta di Pauli per la base dello spazio quadridimensionale degli operatori. Come abbiamo visto nel precedente paragrafo sono 4 gli elementi della base (che chiamiamo $\hat{\sigma}_n$) e 4 le coordinate (che chiamiamo $a_n \in \mathbb{C}$) che identificano univocamente l'operatore nella base dei $\hat{\sigma}_n$:

$$\hat{A} = \sum_{n=0}^3 a_n \hat{\sigma}_n \quad (1.6)$$

La scelta standard che ora facciamo è quella di assumere $\hat{\sigma}_0 = \hat{1}$ -operatore identità-. Riscriviamo allora la (1.6) come:

$$\hat{A} = a_0 \hat{1} + \mathbf{a} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (1.7)$$

avendo così raggruppato in un vettore $\mathbf{a} = (a_1, a_2, a_3)$ una terna di coordinate complesse e in un vettore operatoriale $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = (\hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3)$ una terna di operatori, che prendono il nome di 'operatori di Pauli' se soddisfano le due seguenti condizioni:

$$\hat{\sigma}_i^+ = \hat{\sigma}_i \quad (1.8)$$

$$(\mathbf{a} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})(\mathbf{b} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) = (\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\hat{1} + i(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (1.9)$$

La (1.8) richiede che gli operatori di Pauli siano operatori autoaggiunti. Siccome anche $\hat{1}$ è autoaggiunto, la base scelta $(\hat{1}, \hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3)$ genera il sottospazio degli operatori autoaggiunti -associabili a osservabili fisiche- quando le coordinate (a_0, a_1, a_2, a_3) sono numeri reali.

Dimostrazione: esprimendo l'operatore \hat{A} tramite (1.6), in virtù della condizione (1.8) e se $a_n^* = a_n$ cioè se $a_n \in \mathbb{R}$ allora avremo:

$$\begin{aligned}\hat{A}^+ &= \left(\sum a_n \hat{\sigma}_n\right)^+ \\ \hat{A}^+ &= \sum a_n^* \hat{\sigma}_n^+ \\ \hat{A}^+ &= \sum a_n^* \hat{\sigma}_n \\ \hat{A}^+ &= \sum a_n \hat{\sigma}_n \\ \hat{A}^+ &= \hat{A}\end{aligned}$$

Analizziamo ora la seconda proprietà (1.9) degli operatori di Pauli. Presi due operatori $(\mathbf{a} \cdot \hat{\sigma})$ e $(\mathbf{b} \cdot \hat{\sigma})$ la condizione (1.9) richiede che l'applicazione in sequenza dei due operatori sullo stato iniziale (1.1) risulti in un operatore totale esprimibile secondo (1.7). Un confronto diretto di (1.9) con (1.7) mostra infatti che:

$$(\mathbf{a} \cdot \hat{\sigma})(\mathbf{b} \cdot \hat{\sigma}) = f(\mathbf{a}, \mathbf{b})\hat{1} + \mathbf{g}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) \cdot \hat{\sigma} \quad (1.10)$$

con $f(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = \mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$, e $\mathbf{g}(\mathbf{a}, \mathbf{b}) = i\mathbf{a} \times \mathbf{b}$, essendo il prodotto scalare e vettoriale le più semplici combinazioni lineari in \mathbf{a} e \mathbf{b} , mentre l'unità complessa i garantisce consistenza sotto aggiunta dell'operatore (1.10). Si può formulare la condizione (1.9) equivalentemente anche in termini commutativi:

$$(\mathbf{a} \cdot \hat{\sigma})(\mathbf{b} \cdot \hat{\sigma}) + (\mathbf{b} \cdot \hat{\sigma})(\mathbf{a} \cdot \hat{\sigma}) = 2(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b})\hat{1} \quad (1.11)$$

$$[\mathbf{a} \cdot \hat{\sigma}, \mathbf{b} \cdot \hat{\sigma}] = 2i(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \cdot \hat{\sigma} \quad (1.12)$$

Dimostrazione:

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

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

Le condizioni (1.8) e (1.9) racchiudono in sé anche la proprietà degli operatori di Pauli $(\hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3)$ di essere operatori unitari, ovvero tali che $\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_i = \hat{1}$. Infatti $\hat{\sigma}_i^+ \hat{\sigma}_i = \hat{\sigma}_i \hat{\sigma}_i = \hat{\sigma}_i^2 = \hat{1}$.

Dimostrazione: prendiamo \mathbf{a} parallelo a \mathbf{b} in modo che il prodotto vettoriale sia $(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) = 0$ e il prodotto scalare sia $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}) = ab$. Allora partendo da (1.9):

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

Affrontiamo ora il problema di trovare lo spettro di un generico operatore \hat{A} di un sistema a due stati, definito in (1.6). A tal scopo riscriviamo la (1.7) nella seguente forma:

$$\hat{A} = a_0\hat{1} + |\mathbf{a}|e_a \cdot \hat{\sigma} \quad (1.13)$$

dove $|\mathbf{a}|$ e e_a sono rispettivamente il modulo di \mathbf{a} e il versore di \mathbf{a} . Così facendo si è voluto mettere in evidenza che il problema dello spettro dell'operatore \hat{A} si riduce formalmente al problema di trovare lo spettro dell'operatore $e_a \cdot \hat{\sigma}$, sapendo che $\hat{1}$ ha spettro completamente degenere nell'unico autovalore: $+1$. Mostriamo che $e_a \cdot \hat{\sigma}$ ha invece necessariamente due autovalori distinti: ± 1 .

Dimostrazione: inseriamo l'operatore $e_a \cdot \hat{\sigma}$ nella (1.9). Siccome $e_a \cdot e_a = 1$, $e_a \times e_a = 0$, allora risulta:

$$(e_a \cdot \hat{\sigma})^2 = \hat{1} \quad (1.14)$$

e da questa relazione si deduce che gli autovalori λ di $e_a \cdot \hat{\sigma}$ soddisfano $\lambda^2 = 1$. Ora, se lo spettro consistesse di uno solo tra i due autovalori ± 1 , avremmo ritrovato l'operatore identità (o l'opposto dell'identità), il quale, commutando con ogni operatore, contraddirebbe la nostra richiesta fondamentale (1.12). Lo spettro di $e_a \cdot \hat{\sigma}$ deve consistere pertanto di entrambi gli autovalori ± 1 .

Dato che il numero di autovalori (due) eguaglia la dimensionalità dello spazio di Hilbert (operiamo infatti in uno spazio bidimensionale secondo (1.1)), lo spettro di $e_a \cdot \hat{\sigma}$ non è degenere e ai due autovalori ± 1 corrispondono due soli autostati che indicheremo con $|e_a, \pm 1\rangle$. I due autostati -non degeneri- dell'operatore, assieme ai rispettivi autovalori, verificano le usuali proprietà dei vettori di una base ortonormale, inclusa la proprietà di decomposizione spettrale dell'operatore identità e dell'operatore stesso:

$$e_a \cdot \hat{\sigma}|e_a, \pm 1\rangle = \pm|e_a, \pm 1\rangle \quad (1.15)$$

$$\langle e_a, \pm 1 | e_a, \pm 1 \rangle = 1 \quad (1.16)$$

$$\langle e_a, \pm 1 | e_a, \mp 1 \rangle = 0 \quad (1.17)$$

$$\hat{1} = |e_a, +1\rangle\langle e_a, +1| + |e_a, -1\rangle\langle e_a, -1| \quad (1.18)$$

$$\mathbf{e}_a \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} = |\mathbf{e}_a, +1\rangle\langle\mathbf{e}_a, +1| - |\mathbf{e}_a, -1\rangle\langle\mathbf{e}_a, -1| \quad (1.19)$$

Questa coppia di autostati risolve l'equazione agli autovalori per l'operatore \hat{A} , cioè:

$$\hat{A}|\mathbf{e}_a, \pm 1\rangle = (a_0 \pm |\mathbf{a}|)|\mathbf{e}_a, \pm 1\rangle \quad (1.20)$$

Abbiamo dunque trovato lo spettro di un operatore \hat{A} qualsiasi, essendo $a_0 \pm |\mathbf{a}|$ i suoi autovalori e $|\mathbf{e}_a, \pm 1\rangle$ i suoi autostati.

Il simbolo del versore \mathbf{e}_a dentro al $|ket\rangle$ sta a indicare che l'autostato è comune a tutti quegli operatori che, secondo (1.13), condividono la stessa orientazione del vettore \mathbf{a} nello spazio tridimensionale di \mathbf{a} (detto spazio ausiliario).

Andremo ora a strutturare lo spazio tridimensionale ausiliario attraverso la scelta di una terna di versori. Le scelte tipiche sono due: quella di usare una base ortonormale oppure quella di usare una base sferica. Sono basi orientate, poiché nella nostra definizione faremo in modo che le due basi abbiano un versore in comune, ovvero la stessa orientazione. Questo versore comune alle due basi determina, secondo (1.20), la stessa coppia di autostati, che potranno essere scelti come base per lo spazio di Hilbert bidimensionale. In questa base potremo infine esplicitare gli operatori di Pauli in forma di matrici 2x2.

Una base ortonormale orientata è una terna di versori complessi \mathbf{e}_i con $i = 1, 2, 3$ tali che $\mathbf{e}_i^* = \mathbf{e}_i$ e tali che siano soddisfatte le relazioni:

$$\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j = \delta_{ij} \quad (1.21)$$

$$\mathbf{e}_i \times \mathbf{e}_j = \sum_{k=1}^3 \epsilon_{ijk} \mathbf{e}_k \quad (1.22)$$

Per ogni vettore \mathbf{a} :

$$\mathbf{a} = \sum_{i=1}^3 a_i \mathbf{e}_i \quad (1.23)$$

$$a_i = \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{a} \quad (1.24)$$

Per due vettori \mathbf{a}, \mathbf{b} :

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \sum_{i=1}^3 a_i b_i \quad (1.25)$$

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} = \sum_{i,j,k=1}^3 \epsilon_{ijk} a_i b_j \mathbf{e}_k \quad (1.26)$$

Una base sferica orientata è invece una terna di versori complessi che indichiamo con \mathbf{e}_α , $\alpha = -1, 0, +1$, tali che $\mathbf{e}_\alpha^* = \mathbf{e}_{-\alpha}$ e tali che siano soddisfatte le relazioni:

$$\mathbf{e}_\alpha \cdot \mathbf{e}_\beta = 2^{|\alpha|} \delta_{-\alpha\beta} \quad (1.27)$$

$$\mathbf{e}_\alpha \times \mathbf{e}_\beta = -i\delta_{\alpha 0}\beta\mathbf{e}_\beta + i\delta_{\beta 0}\alpha\mathbf{e}_\alpha - i\delta_{-\alpha\beta}(\alpha - \beta)\mathbf{e}_0 \quad (1.28)$$

Per ogni vettore \mathbf{a} :

$$\mathbf{a} = \sum_{\alpha=-1}^{+1} 2^{|\alpha|} a_{-\alpha} \mathbf{e}_\alpha \quad (1.29)$$

$$a_\alpha = \mathbf{e}_\alpha \cdot \mathbf{a} \quad (1.30)$$

Per due vettori \mathbf{a}, \mathbf{b} :

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = \sum_{\alpha=-1}^{+1} 2^{|\alpha|} a_{-\alpha} b_\alpha \quad (1.31)$$

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} = -\frac{i}{2} \sum_{\alpha=-1}^{+1} \alpha [(a_0 b_{-\alpha} - b_0 a_{-\alpha}) \mathbf{e}_\alpha + a_{-\alpha} b_\alpha \mathbf{e}_0] \quad (1.32)$$

Come anticipato, facendo coincidere un versore di entrambe le basi, queste avranno la stessa orientazione. Quindi:

$$\mathbf{e}_0 = \mathbf{e}_3 \quad (1.33)$$

$$\mathbf{e}_{\pm 1} = \mathbf{e}_1 \pm i\mathbf{e}_2 \quad (1.34)$$

ovvero:

$$\mathbf{e}_1 = \frac{1}{2}(\mathbf{e}_{+1} + \mathbf{e}_{-1}) \quad (1.35)$$

$$\mathbf{e}_2 = \frac{1}{2i}(\mathbf{e}_{+1} - \mathbf{e}_{-1}) \quad (1.36)$$

$$\mathbf{e}_3 = \mathbf{e}_0 \quad (1.37)$$

Sia allora \mathbf{e}_3 il versore che individua i due $|ket\rangle$: $|\mathbf{e}_3, +1\rangle$ e $|\mathbf{e}_3, -1\rangle$. Sono autostati di $\mathbf{e}_3 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}$, non degeneri dunque ortogonali, e pertanto formano una base per lo spazio di Hilbert del nostro sistema a due stati. In questa base possiamo scrivere gli operatori di Pauli e l'operatore identità:

$$\hat{1} = |\mathbf{e}_3, +1\rangle \langle \mathbf{e}_3, +1| + |\mathbf{e}_3, -1\rangle \langle \mathbf{e}_3, -1| \quad (1.38)$$

$$\hat{\sigma}_1 = |\mathbf{e}_3, -1\rangle \langle \mathbf{e}_3, +1| + |\mathbf{e}_3, +1\rangle \langle \mathbf{e}_3, -1| \quad (1.39)$$

$$\hat{\sigma}_2 = i |\mathbf{e}_3, -1\rangle \langle \mathbf{e}_3, +1| - i |\mathbf{e}_3, +1\rangle \langle \mathbf{e}_3, -1| \quad (1.40)$$

$$\hat{\sigma}_3 = |\mathbf{e}_3, +1\rangle \langle \mathbf{e}_3, +1| - |\mathbf{e}_3, -1\rangle \langle \mathbf{e}_3, -1| \quad (1.41)$$

Se ora usiamo la seguente rappresentazione vettoriale ortonormale per i $|ket\rangle$ di base:

$$|\mathbf{e}_3, +1\rangle = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad |\mathbf{e}_3, -1\rangle = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (1.42)$$

i $\langle bra|$ corrispondenti si scriveranno:

$$\langle \mathbf{e}_3, +1| = [1 \ 0] \quad \langle \mathbf{e}_3, -1| = [0 \ 1] \quad (1.43)$$

e otteniamo la rappresentazione degli operatori di Pauli in forma di matrici ortonormali:

$$\hat{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.44)$$

Nella base sferica la stessa orientazione è data dal versore \mathbf{e}_0 . Gli operatori di Pauli e l'identità vanno dunque riscritti:

$$\hat{1} = |\mathbf{e}_0, +1\rangle \langle \mathbf{e}_0, +1| + |\mathbf{e}_0, -1\rangle \langle \mathbf{e}_0, -1| \quad (1.45)$$

$$\hat{\sigma}_0 = |\mathbf{e}_0, +1\rangle \langle \mathbf{e}_0, +1| - |\mathbf{e}_0, -1\rangle \langle \mathbf{e}_0, -1| \quad (1.46)$$

$$\hat{\sigma}_{\pm 1} = 2 |\mathbf{e}_0, \pm 1\rangle \langle \mathbf{e}_0, \pm 1| \quad (1.47)$$

Una rappresentazione vettoriale ortonormale per i $\langle bra|$ e i $|ket\rangle$ identica a (1.43) e (1.42) porta qui a una diversa rappresentazione degli operatori di Pauli in forma di matrici sferiche:

$$\hat{\sigma}_{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_0 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \hat{\sigma}_{+1} = \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.48)$$

Usando le matrici ortonormali di Pauli (1.44) assieme alla matrice identità, possiamo generare tutta l'algebra degli operatori di un sistema a due stati, e riscrivere così l'equazione (1.6) per un generico operatore \hat{A} in forma matriciale:

$$\hat{A} = a_0 \hat{1} + a_1 \hat{\sigma}_1 + a_2 \hat{\sigma}_2 + a_3 \hat{\sigma}_3 \quad (1.49)$$

$$\begin{aligned} &= a_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + a_1 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} + a_2 \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} + a_3 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} a_0 + a_3 & a_1 - ia_2 \\ a_1 + ia_2 & a_0 - a_3 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (1.50)$$

Analogamente, operando la seguente sostituzione:

$$\begin{aligned}w_m &= a_0 \\w &= a_1 + ia_2 \\w^* &= a_1 - ia_2 \\w_0 &= a_3\end{aligned}$$

possiamo riscrivere \hat{A} in termini delle matrici sferiche di Pauli:

$$\hat{A} = w_m \hat{1} + \frac{w}{2} \hat{\sigma}_{-1} + \frac{w^*}{2} \hat{\sigma}_{+1} + w_0 \hat{\sigma}_0 \quad (1.51)$$

$$\begin{aligned}&= w_m \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \frac{w}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} + \frac{w^*}{2} \begin{pmatrix} 0 & 2 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} + w_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\&= \begin{pmatrix} w_m + w_0 & w^* \\ w & w_m - w_0 \end{pmatrix}\end{aligned} \quad (1.52)$$

Concludiamo questa sezione introducendo l'operatore esponenziale. Prendiamo un operatore $\mathbf{e}_a \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}$ che soddisfi la (1.14). Per questo operatore è valida la seguente uguaglianza che prende il nome di 'operatore esponenziale di Pauli':

$$\exp(i\theta \mathbf{e}_a \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) = \cos \theta \hat{1} + i \sin \theta \mathbf{e}_a \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (1.53)$$

dove θ è una variabile reale: $\theta \in \mathbb{R}$.

Dimostrazione: sommando (o sottraendo) le due equazioni (1.18) e (1.19) troviamo che:

$$\hat{1} \pm \mathbf{e}_a \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} = 2 |\mathbf{e}_a, \pm 1\rangle \langle \mathbf{e}_a, \pm 1|$$

e usando questo risultato nello sviluppo spettrale dell'operatore esponenziale otteniamo infine:

$$\begin{aligned}\exp(i\theta \mathbf{e}_a \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) &= e^{i\theta} |\mathbf{e}_a, +1\rangle \langle \mathbf{e}_a, +1| + e^{-i\theta} |\mathbf{e}_a, -1\rangle \langle \mathbf{e}_a, -1| \\&= e^{i\theta} \frac{\hat{1} + \mathbf{e}_a \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}}{2} + e^{-i\theta} \frac{\hat{1} - \mathbf{e}_a \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}}{2} \\&= \cos \theta \hat{1} + i \sin \theta \mathbf{e}_a \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}\end{aligned}$$

1.3 Sfera di Bloch

Matematicamente un sistema a due stati è uno spazio di Hilbert bidimensionale complesso. Una volta dotato lo spazio di Hilbert di una base ortonormale, possiamo

scrivere ogni stato $|\psi\rangle$ come sovrapposizione degli stati indipendenti $|0\rangle, |1\rangle$ e il contributo di ognuno dei due stati di base è soppesato dai coefficienti complessi c_0, c_1 . Riscriviamo ora (1.1) esplicitando i numeri complessi:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= c_0|0\rangle + c_1|1\rangle \\ &= |c_0|e^{i\phi_0}|0\rangle + |c_1|e^{i\phi_1}|1\rangle \\ &= e^{i\phi_0}(|c_0||0\rangle + e^{i\phi_1-i\phi_0}|c_1||1\rangle) \\ &= e^{i\phi_0}(|c_0||0\rangle + e^{i\phi}|c_1||1\rangle) \end{aligned}$$

avendo evidenziato una fase complessa globale $e^{i\phi_0}$ e una fase complessa relativa $e^{i\phi} = e^{i\phi_1-i\phi_0}$. Fisicamente solo la fase relativa $e^{i\phi}$ ha importanza e significato, poiché gli stati che differiscono soltanto per una fase globale sono fisicamente equivalenti. Quindi:

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= e^{i\phi_0}(|c_0||0\rangle + e^{i\phi}|c_1||1\rangle) \\ &\equiv |c_0||0\rangle + e^{i\phi}|c_1||1\rangle \end{aligned} \tag{1.54}$$

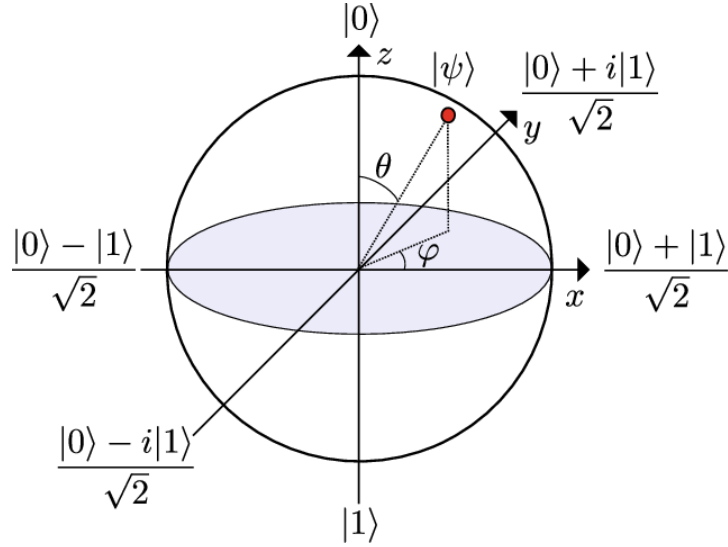
L'equivalenza (1.54) ci mostra che, eliminata la fase globale, uno stato $|\psi\rangle$ è definito di fatto da 3 numeri reali. Nella nostra trattazione elimineremo un ulteriore grado di libertà limitandoci a considerare solo gli stati normalizzati, ovvero a norma unitaria:

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1 \tag{1.55}$$

I coefficienti c_0 e c_1 non saranno dunque indipendenti bensì vincolati da:

$$|c_0|^2 + |c_1|^2 = 1 \tag{1.56}$$

L'insieme di tutti gli stati normalizzati è allora una varietà bidimensionale in uno spazio tridimensionale, e precisamente una superficie sferica unitaria che prende il nome di sfera di Bloch.



Gli stati di base $|0\rangle$ e $|1\rangle$ sono posizionati sull'asse verticale della sfera e sono matematicamente ortogonali, pur non apparendolo nella visualizzazione grafica. La visualizzazione attraverso la sfera di Bloch ci suggerisce che ogni stato possa essere individuato sulla sfera da due angoli $\theta \in [0, \pi]$ e $\phi \in [0, 2\pi[$ in questo modo:

$$|\psi\rangle = \cos\frac{\theta}{2}|0\rangle + e^{i\phi}\sin\frac{\theta}{2}|1\rangle \quad (1.57)$$

che rispecchia la (1.54).

L'operazione di rotazione di uno stato iniziale in uno stato finale è effettuata sulla sfera di Bloch mediante un operatore unitario di rotazione. Sia allora \mathbf{e}_n un versore tridimensionale reale. Una rotazione di un angolo θ attorno all'asse n individuato da \mathbf{e}_n è ottenuta tramite un operatore di rotazione della forma:

$$\widehat{R}_n(\theta) = \exp\left(-i\theta \mathbf{e}_n \cdot \frac{1}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\right) \quad (1.58)$$

dove $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ è il vettore operatoriale di Pauli. Ricordando la proprietà (1.14) soddisfatta da $\mathbf{e}_n \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}$, possiamo allora utilizzare il risultato (1.53) per l'operatore esponenziale di Pauli:

$$\exp\left(-i\theta \mathbf{e}_n \cdot \frac{1}{2}\hat{\boldsymbol{\sigma}}\right) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\hat{1} - i\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\mathbf{e}_n \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}$$

così da poter riscrivere l'operatore di rotazione come:

$$\widehat{R}_n(\theta) = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\hat{1} - i\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\mathbf{e}_n \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (1.59)$$

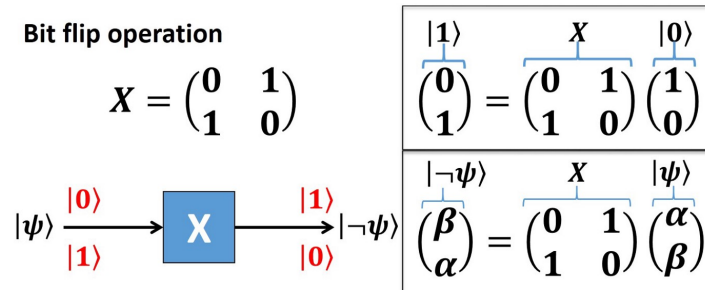
La (1.59) ci mostra in particolare che una rotazione di $\theta = 2\pi$ porta a recuperare lo stesso stato iniziale ma con l'aggiunta di una fase globale:

$$\widehat{R}_n(2\pi)|\psi\rangle = \cos(\pi)\hat{1}|\psi\rangle = (-1)|\psi\rangle = e^{i\pi}|\psi\rangle \quad (1.60)$$

Nonostante moltiplicare uno stato per una fase globale sia irrilevante per gli scopi pratici, questo fatto non è altrettanto trascurabile a livello teorico. Infatti la proprietà (1.59) per le rotazioni determina la caratteristica per protoni, elettroni, neutroni, neutrini e in generale per tutti i fermioni di essere particelle di "spin $\frac{1}{2}$ ". Per queste particelle infatti solo una "doppia" rotazione, cioè di un angolo $\theta = 4\pi$, riporta la particella nel medesimo stato iniziale:

$$\widehat{R}_n(4\pi)|\psi\rangle = |\psi\rangle \quad (1.61)$$

Accenniamo infine all'interpretazione della sfera di Bloch come Qubit. Un Qubit, a differenza di un bit classico, può trovarsi in qualsivoglia sovrapposizione degli stati $|0\rangle$ e $|1\rangle$. L'implementazione di porte logiche (Not, Cnot, Hadamard, etc..) su un singolo Qubit equivale all'applicazione di uno o più operatori unitari su uno stato quantistico, visualizzabili come rotazioni sulla sfera di Bloch. Prendiamo ad esempio una porta logica Not, anche detta "bit flip", che implementa l'operazione di conversione dello stato $|0\rangle$ in $|1\rangle$ e viceversa.



In termini quantistici una siffatta porta logica opera su un qualsiasi stato $|\psi\rangle$ della sfera di Bloch -che è sovrapposizione di $|0\rangle$ e $|1\rangle$ - per convertirlo nel suo stato ortogonale $|\neg\psi\rangle$:

$$\hat{X}|\psi\rangle = |\neg\psi\rangle \quad (1.62)$$

$$\langle\neg\psi|\psi\rangle = 0 \quad (1.63)$$

Se applichiamo l'operazione due volte riotteniamo lo stato iniziale:

$$\hat{X}\hat{X}|\psi\rangle = \hat{X}^2|\psi\rangle = |\psi\rangle \quad (1.64)$$

il che significa che $\hat{X}^2 = \hat{1}$ ovvero \hat{X} è un operatore autoaggiunto e unitario. \hat{X} è infatti un operatore di rotazione, che, per rappresentare la porta logica Not, deve effettuare un'opportuna rotazione sulla sfera di Bloch dallo stato iniziale $|\psi\rangle$ fino a raggiungere lo

stato finale $|\neg\psi\rangle$. Così come $|\psi\rangle$ è esprimibile in generale secondo (1.57), il suo stato ortogonale $|\neg\psi\rangle$ è esprimibile in generale in termini degli stessi angoli θ e ϕ di Bloch secondo:

$$|\neg\psi\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)|1\rangle - e^{-i\phi} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)|0\rangle \quad (1.65)$$

1.4 Spettro energetico

Prendiamo come base ortonormale di un sistema a due livelli gli autostati dell'operatore autoaggiunto \hat{H} hamiltoniano. L'operatore \hat{H} sarà pertanto rappresentato da una matrice diagonale del tipo:

$$\hat{H} = h_m \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + h_s \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (1.66)$$

in accordo con (1.52), dove h_m e h_s sono numeri reali con dimensioni di Energia (e per i quali il significato dei pedici m e s verrà chiarito fra poco). Ricordando l'espressione (1.13), l'operatore hamiltoniano assume dunque necessariamente la forma:

$$\hat{H} = h_m \hat{1} + h_s \mathbf{e}_0 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (1.67)$$

dove si è scelto di scrivere l'operatore di Pauli $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ in una base sferica. Inoltre, in base a (1.20), l'equazione agli autovalori per l'operatore \hat{H} è:

$$\hat{H}|\mathbf{e}_0, \pm 1\rangle = (h_m \pm |h_s \mathbf{e}_0|)|\mathbf{e}_0, \pm 1\rangle \quad (1.68)$$

Lo spettro energetico del sistema (lo spettro dell'operatore \hat{H}) consiste perciò nei due autovalori:

$$h_{\pm 1} = h_m \pm h_s \quad (1.69)$$

dove con $h_{-1} < h_{+1}$ si evidenziano due distinti livelli energetici. Qui h_m rappresenta allora l'energia media del sistema mentre h_s rappresenta lo "splitting" tra i due livelli. Si preferisce definire $\Delta h = 2h_s$ come il "gap" energetico tra i due livelli.

$$h_m = \frac{h_{+1} + h_{-1}}{2} \quad (1.70)$$

$$\Delta h = 2h_s = h_{+1} - h_{-1} \quad (1.71)$$

Introduciamo ora una perturbazione energetica \hat{W} :

$$\hat{H}_p = \hat{H} + \hat{W} \quad (1.72)$$

La perturbazione altererà sia gli autovalori sia gli autostati della Hamiltoniana imperturbata. In particolare, gli autostati dell'Hamiltoniana imperturbata non saranno più autostati per l'Hamiltoniana perturbata. Possiamo scrivere la perturbazione \hat{W} nella forma generale (1.7):

$$\hat{W} = w_m \hat{1} + \mathbf{w} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (1.73)$$

Allora sommando (1.67) e (1.73) otteniamo:

$$\hat{H}_p = (h_m + w_m) \hat{1} + (h_s \mathbf{e}_0 + \mathbf{w}) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (1.74)$$

e, in analogia con (1.68):

$$\hat{H}_p |\pm 1\rangle = (h_m + w_m \pm |h_s \mathbf{e}_0 + \mathbf{w}|) |\pm 1\rangle \quad (1.75)$$

dove abbiamo chiamato $|\pm 1\rangle$ gli autostati di \hat{H}_p . I nuovi autovalori energetici perturbati sono allora:

$$h_{p\pm 1} = h_m + w_m \pm |h_s \mathbf{e}_0 + \mathbf{w}| \quad (1.76)$$

Anche per l'hamiltoniana perturbata possiamo definire l'energia media del sistema e il gap energetico tra i due livelli $h_{p\pm 1}$:

$$h_{pm} = \frac{h_{p+1} + h_{p-1}}{2} = h_m + w_m \quad (1.77)$$

$$\Delta h_p = h_{p+1} - h_{p-1} = |\Delta h \mathbf{e}_0 + 2\mathbf{w}| \quad (1.78)$$

La (1.77) ci dice che l'energia media della perturbazione si somma -o sottrae- all'energia media del sistema imperturbato. La (1.78) ci mostra invece come, in sistemi degeneri ovvero in sistemi per i quali i due livelli energetici coincidono, la perturbazione possa indurre la separazione dei livelli, creando un gap energetico che prima non c'era. Nel caso $\Delta h = 0$ infatti risulta: $\Delta h_p = 2|\mathbf{w}|$.

Per concludere, mostriamo come si esprimono i nuovi autostati dell'Hamiltoniana perturbata in termini degli autostati dell'Hamiltoniana imperturbata. La perturbazione effettivamente "ruoterà" gli autostati iniziali $|\mathbf{e}_0, \pm 1\rangle$ nei nuovi autostati $|\pm 1\rangle$ secondo (1.57) e (1.65):

$$|+ 1\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |\mathbf{e}_0, +1\rangle + e^{i\phi} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) |\mathbf{e}_0, -1\rangle \quad (1.79)$$

$$|- 1\rangle = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |\mathbf{e}_0, -1\rangle - e^{-i\phi} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) |\mathbf{e}_0, +1\rangle \quad (1.80)$$

Per esplicitare i coefficienti ricorriamo alle seguenti formule geometriche, ricordando che in coordinate sferiche $\mathbf{w} = (w_{-1}, w_0, w_{+1})$:

$$e^{\pm i\phi} = \frac{w_{\mp 1}}{|w_{\mp 1}|} \quad (1.81)$$

$$\cos \theta = \frac{h_s + w_0}{|h_s \mathbf{e}_0 + \mathbf{w}|} \quad (1.82)$$

e utilizziamo le formule trigonometriche di bisezione per ottenere $\cos(\frac{\theta}{2})$ e $\sin(\frac{\theta}{2})$.

Per un sistema a due stati il problema dello spettro energetico è pertanto risolvibile esattamente.

Capitolo 2

Applicazioni statiche

2.1 Molecola H_2^+

Utilizziamo ora il formalismo dei sistemi a due stati per studiare la quantizzazione energetica dell'elettrone all'interno della molecola di idrogeno ionizzata H_2^+ . Siamo interessati a un'espressione per gli autovalori e per gli autostati energetici del livello fondamentale e del primo livello eccitato dell'elettrone nella molecola. L'idrogeno ionizzato è il sistema molecolare più semplice esistente in natura, essendo costituito da due protoni e da un solo elettrone. Nonostante la relativa semplicità del sistema fisico, la soluzione esatta, cioè senza approssimazioni, per un sistema a tre corpi è estremamente complicata. Il nostro approccio sarà quello di individuare due stati energetici indipendenti per costituire un sistema a due stati. Trovandosi l'elettrone in uno stato legato a una coppia di protoni, due configurazioni mutualmente esclusive e perciò indipendenti si hanno quando l'elettrone è legato solo al primo protone -e infinitamente distante dal secondo- e quando invece è legato solo al secondo protone -e infinitamente distante dal primo-. Entrambe queste configurazioni corrispondono all'atomo di idrogeno semplice. Scegliamo allora, come base ortonormale dello spazio di Hilbert del sistema a due stati, non gli autostati energetici di H_2^+ bensì gli autostati energetici corrispondenti al livello fondamentale di ognuno dei due disgiunti atomi di idrogeno. Chiamiamo $|-1\rangle$ e $|+1\rangle$ questi stati di base. Quando la molecola si trova in uno di questi due stati, il valore di aspettazione dell'energia sarà, per ovvie ragioni di simmetria, lo stesso, cioè:

$$\langle -1 | \hat{H} | -1 \rangle = \langle +1 | \hat{H} | +1 \rangle = h_0 \quad (2.1)$$

dove h_0 è l'energia del livello fondamentale dell'atomo di idrogeno. Inoltre $\langle \pm 1 | \hat{H} | \pm 1 \rangle$ sono gli elementi diagonali della matrice dell'operatore \hat{H} :

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \langle +1 | \hat{H} | +1 \rangle & \langle +1 | \hat{H} | -1 \rangle \\ \langle -1 | \hat{H} | +1 \rangle & \langle -1 | \hat{H} | -1 \rangle \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

Siccome questa Hamiltoniana non verrà scritta nella base dei suoi autostati, la sua matrice non sarà diagonale. Prendiamo allora la forma generale (1.52) di un operatore in termini delle matrici sferiche di Pauli, e sostituendo (2.1), otteniamo:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} h_0 & w^* \\ w & h_0 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

che possiamo anche riscrivere come in (1.51):

$$\hat{H} = h_0 \hat{1} + \frac{w}{2} \sigma_{-1}^{\wedge} + \frac{w^*}{2} \sigma_{+1}^{\wedge} \quad (2.4)$$

Nello spazio tridimensionale ausiliario con base sferica $(\mathbf{e}_{-1}, \mathbf{e}_0, \mathbf{e}_{+1})$ il vettore \mathbf{w} associato a \hat{H} ha allora componenti $(\frac{w}{2}, 0, \frac{w^*}{2})$ e il suo modulo -calcolato in base a (1.31)- è $|\mathbf{w}| = |w|$. Giungiamo pertanto alla seguente equazione agli autovalori del tipo (1.20) per \hat{H} :

$$\hat{H}|\mathbf{e}_{\mathbf{w}}, \pm 1\rangle = (h_0 \pm |\mathbf{w}|)|\mathbf{e}_{\mathbf{w}}, \pm 1\rangle \quad (2.5)$$

Dunque, attraverso questa descrizione della molecola di idrogeno ionizzata, abbiamo ottenuto i due seguenti autovalori dell'Hamiltoniana:

$$h_{\pm 1} = h_0 \pm |w| \quad (2.6)$$

Siccome $h_{-1} < h_0$, l'autostato energetico $|\mathbf{e}_{\mathbf{w}}, -1\rangle$, corrispondente a h_{-1} , va identificato con l'orbitale di legame per la molecola H_2^+ . Si chiama 'orbitale molecolare di legame' l'orbitale che si trova in uno stato di energia inferiore rispetto all'orbitale atomico; avendo energia minore, è più stabile e ciò promuove il legame dei due nuclei di H in H_2^+ . L'orbitale ad alta energia, cioè l'autostato $|\mathbf{e}_{\mathbf{w}}, +1\rangle$, è invece l'orbitale di antilegame, che, avendo maggiore energia ($h_{+1} > h_0$), è meno stabile e si oppone al legame molecolare.

Diamo ora un'espressione esplicita per gli autostati molecolari, in funzione degli autostati energetici $|-1\rangle$ e $|+1\rangle$ dei due atomi d'idrogeno:

$$|\mathbf{e}_{\mathbf{w}}, +1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+1\rangle + \frac{w}{|w|}|-1\rangle) \quad (2.7)$$

$$|\mathbf{e}_{\mathbf{w}}, -1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-1\rangle - \frac{w^*}{|w|} |+1\rangle) \quad (2.8)$$

Dimostrazione: ricorriamo alle espressioni (1.79) e (1.80), e utilizziamo le formule (1.81) e (1.82). In particolare $w_{-1} = \frac{w}{2}$ mentre $w_{+1} = \frac{w^*}{2}$. Inoltre $w_0 = 0$ e $h_s = 0$ (non c'è gap energetico tra i due stati indipendenti di base $|\pm 1\rangle$). Allora (2.7) e (2.8) sono immediatamente ottenute per sostituzione.

2.2 Effetto Stark

Consideriamo un atomo alcalino da trattare in modo simile ad un atomo idrogenoide. Per il suo elettrone ottico l'energia totale è data da:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + U(\hat{\mathbf{q}}) \quad (2.9)$$

dove $\hat{\mathbf{p}}$ è l'operatore impulso e $U(\hat{\mathbf{q}})$ è l'energia potenziale elettrostatica in funzione dell'operatore di posizione. La dipendenza di $U(\hat{\mathbf{q}})$ dalla posizione $\hat{\mathbf{q}}$ dell'elettrone rispetto al nucleo atomico non è più coulombiana a causa dell'effetto di "shielding" dovuto alla nuvola elettronica. Ciononostante si dimostra in fisica atomica che il potenziale elettrostatico è ancora centrale e che l'interazione è simmetrica sotto effetto di un'inversione di parità:

$$U(\hat{\mathbf{q}}) = U(-\hat{\mathbf{q}}) \quad (2.10)$$

Faremo allora uso dell'operatore di parità \hat{P} (a cui è dedicata l'Appendice A di questo testo) mostrando che:

$$[\hat{H}, \hat{P}] = 0 \quad (2.11)$$

Dimostrazione: in base alle proprietà descritte in Appendice A, verifichiamo ora innanzitutto che:

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

ovvero risulta che:

$$\hat{P}\hat{\mathbf{q}}\hat{P} = -\hat{\mathbf{q}} \quad (2.12)$$

Lo stesso risultato si ottiene sostituendo $\hat{\mathbf{q}}$ con $\hat{\mathbf{p}}$, cioè anche $\hat{P}\hat{\mathbf{p}}\hat{P} = -\hat{\mathbf{p}}$. Possiamo ora mostrare che:

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

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

e siccome $\hat{H} = \hat{P}\hat{P}\hat{H}$ (essendo $\hat{P}^2 = \hat{1}$) perveniamo al risultato annunciato: $\hat{H}\hat{P} = \hat{P}\hat{H}$.

La proprietà (2.11) di commutazione tra \hat{H} e \hat{P} implica che per questi operatori esiste una base ortonormale comune, fatta di autostati simultanei di entrambi gli operatori. Avremo:

$$\hat{P}|\pm 1\rangle = \pm|\pm 1\rangle \quad (2.13)$$

$$\hat{H}|\pm 1\rangle = h_{\pm 1}|\pm 1\rangle \quad (2.14)$$

dove $|\pm 1\rangle$ sono gli autostati comuni di \hat{H} e \hat{P} (Appendice A). Gli autovalori $h_{\mp 1}$ sono le energie dello stato fondamentale e del primo stato eccitato per l'elettrone ottico.

Nella base dei suoi autostati $|\pm 1\rangle$, l'Hamiltoniana imperturbata del sistema si può scrivere come matrice diagonale come in (1.66):

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} h_m + \frac{\Delta h}{2} & 0 \\ 0 & h_m - \frac{\Delta h}{2} \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

dove h_m è l'energia media e Δh il gap, riferiti ai due livelli del sistema.

Introduciamo ora una perturbazione energetica \hat{W} , tale che \hat{W} sia funzione lineare di $\hat{\mathbf{q}}$ (come vedremo fra poco questa dipendenza lineare rispecchia l'accoppiamento dell'atomo in esame con un campo elettrico esterno). Ricordando ora la forma generale (1.52) per la matrice di un operatore in base di Pauli sferica, scriviamo la matrice per la perturbazione \hat{W} e dimostriamo che questa avrà necessariamente la forma:

$$\hat{W} = \begin{pmatrix} 0 & w^* \\ w & 0 \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

ovvero con elementi sulla diagonale nulli.

Dimostrazione:

grazie a (2.12) e (2.13), otteniamo per gli elementi diagonali di matrice $\langle \pm 1 | \hat{\mathbf{q}} | \pm 1 \rangle$:

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

che necessariamente implica: $\langle \pm 1 | \hat{\mathbf{q}} | \pm 1 \rangle = 0$

Siamo ora pronti a descrivere l'effetto Stark, fenomeno che si osserva quando l'atomo alcalino per cui si è scritta l'Hamiltoniana \hat{H} (2.15), è immerso in un campo elettrico esterno, omogeneo e costante. Il campo elettrico induce un momento di dipolo elettrico nell'atomo. L'accoppiamento tra dipolo atomico e campo esterno comporta, come

anticipato, l'aggiunta di un termine energetico perturbativo \hat{W} che dipende linearmente da $\hat{\mathbf{q}}$. Infatti:

$$\hat{W} = \hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E} = -e\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{E} \quad (2.17)$$

dove $\hat{\mathbf{d}}$ è il momento di dipolo elettrico dell'atomo, e è la carica dell'elettrone ed \mathbf{E} il campo elettrico esterno. Possiamo allora riscrivere (2.16):

$$\hat{W} = \begin{pmatrix} 0 & \mathbf{d}^* \cdot \mathbf{E} \\ \mathbf{d} \cdot \mathbf{E} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

dove la diagonale è nulla perché $\langle \pm 1 | \hat{\mathbf{d}} | \pm 1 \rangle = -e\langle \pm 1 | \hat{\mathbf{q}} | \pm 1 \rangle$, essendo $\hat{\mathbf{d}} = -e\hat{\mathbf{q}}$. Sull'altra diagonale abbiamo l'accoppiamento tra \mathbf{d} e il campo esterno \mathbf{E} , dove il vettore numerico complesso \mathbf{d} è chiamato 'momento di dipolo elettrico di transizione' ed è definito a partire dall'operatore $\hat{\mathbf{d}}$ come: $\mathbf{d} = \langle -1 | \hat{\mathbf{d}} | +1 \rangle$. Infatti $|\mathbf{d}|^2$ rappresenta la probabilità di transizione tra i due livelli $| -1 \rangle$ e $| +1 \rangle$.

Possiamo riscrivere \hat{W} anche nella forma:

$$\hat{W} = \frac{\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}}{2} \hat{\sigma}_{-1} + \frac{\mathbf{d}^* \cdot \mathbf{E}}{2} \hat{\sigma}_{+1} \quad (2.19)$$

Sommando \hat{H} e \hat{W} come in (1.74) si ottiene l'Hamiltoniana del sistema perturbato:

$$\hat{H}_p = (h_m) \hat{1} + \left(\frac{\Delta h}{2} \mathbf{e}_0 + \mathbf{w} \right) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (2.20)$$

dove $\mathbf{w} = \left(\frac{\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}}{2}, 0, \frac{\mathbf{d}^* \cdot \mathbf{E}}{2} \right)$.

Per gli autovalori e gli autostati di questa Hamiltoniana perturbata da un campo elettrico esterno, adottiamo i risultati ottenuti in Appendice B. Questi sono applicabili quando $|\mathbf{w}| \ll h_m, \Delta h$. Nel contesto dell'effetto Stark queste approssimazioni saranno valide quando:

$$a_B |e\mathbf{E}| \ll h_m, \Delta h \quad (2.21)$$

dove a_B è il raggio di Bohr, lunghezza caratteristica per i raggi atomici.

In particolare si avrà che gli autovalori perturbati -in base a (B.9) e sostituendo $w^*w = |w|^2$ - saranno:

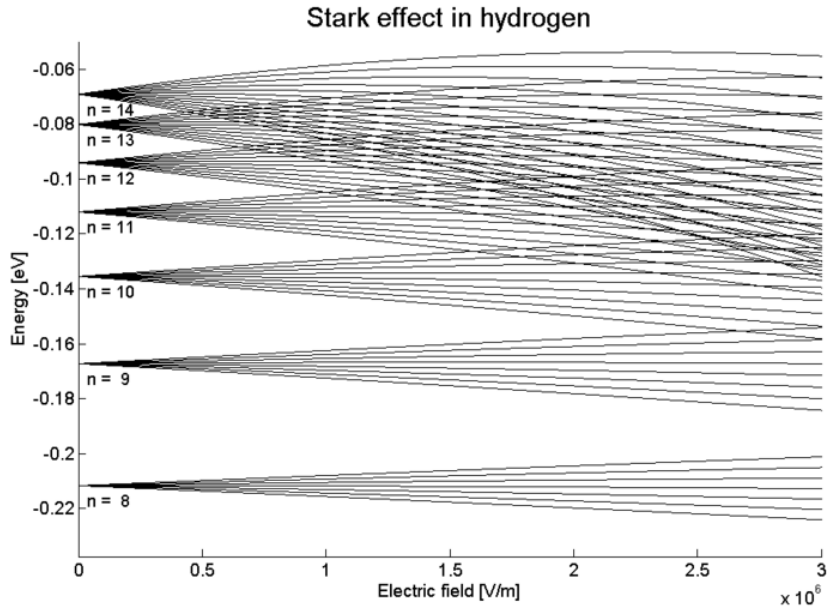
$$h_{p\pm 1} \simeq h_m \pm \left(\frac{\Delta h}{2} + \frac{|\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}|^2}{\Delta h} \right) \quad (2.22)$$

essendo $w = \mathbf{d} \cdot \mathbf{E}$.

Ricordando (1.78) scriviamo il nuovo "gap" energetico tra i livelli $| +1 \rangle$ e $| -1 \rangle$:

$$\Delta h_p = \Delta h + \frac{2|\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}|^2}{\Delta h} \quad (2.23)$$

Le (2.22) e (2.23) mostrano chiaramente come la presenza di un campo elettrico esterno provochi l'aumento del gap (lo "splitting") tra i due livelli energetici dell'atomo. La dipendenza dal campo \mathbf{E} è quadratica e si parla infatti di effetto Stark quadratico. Lo splitting dei livelli energetici viene osservato sperimentalmente mediante spettroscopia atomica e molecolare.



Inoltre, in base a (B.15) e (B.16), gli autostati perturbati di \hat{H} saranno:

$$|Stark, +1\rangle \simeq | + 1\rangle + \frac{\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}}{\Delta h} | - 1\rangle \quad (2.24)$$

$$|Stark, -1\rangle \simeq | - 1\rangle - \frac{\mathbf{d}^* \cdot \mathbf{E}}{\Delta h} | + 1\rangle \quad (2.25)$$

Capitolo 3

Applicazioni dinamiche

3.1 Introduzione

Nei capitoli precedenti abbiamo introdotto l'operatore hamiltoniano per studiare autostati e autovalori energetici di un sistema a due livelli. In meccanica quantistica l'Hamiltoniana \hat{H} ha un ruolo fondamentale anche nel determinare la dinamica del sistema. L'equazione -deterministica- per l'evoluzione temporale di uno stato $|\psi(t)\rangle$ è la ben nota equazione di Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = \hat{H}|\psi(t)\rangle \quad (3.1)$$

L'operatore che trasforma uno stato iniziale $|\psi(0)\rangle$ a un tempo $t = 0$ in uno stato finale $|\psi(t)\rangle$ al tempo t , prende il nome di Operatore di Evoluzione \hat{U} (a cui è dedicata l'Appendice C):

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, 0) |\psi(0)\rangle \quad (3.2)$$

Quando l'Hamiltoniana \hat{H} non dipende dal tempo la relazione che lega \hat{H} a \hat{U} è:

$$\hat{U}(t, 0) = \exp\left(\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right) \quad (3.3)$$

Prepariamo il nostro sistema in un autostato di \hat{H} . Lo stato iniziale è quindi: $|\psi(0)\rangle = |\pm 1\rangle$. Nella sua evoluzione temporale l'autostato $|\pm 1\rangle$ acquisisce soltanto una fase globale e il sistema rimane fisicamente inalterato:

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right) |\pm 1\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \exp\left(\frac{-ih_{\pm 1}t}{\hbar}\right) |\pm 1\rangle \\
&\equiv |\pm 1\rangle
\end{aligned} \tag{3.4}$$

dove col simbolo \equiv stiamo a indicare che i $|ket\rangle$ che differiscono tra loro soltanto per una fase globale sono fisicamente equivalenti. Gli autostati di \hat{H} sono pertanto gli stati stazionari del sistema in evoluzione.

Se invece prendiamo come stato iniziale una sovrapposizione: $|\psi(0)\rangle = c_{-1}|-1\rangle + c_{+1}|+1\rangle$, lo stato finale dopo un tempo t risulta essere:

$$\begin{aligned}
|\psi(t)\rangle &= \exp\left(\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right) (c_{-1}|-1\rangle + c_{+1}|+1\rangle) \\
&= c_{-1} \exp\left(\frac{-ih_{-1}t}{\hbar}\right) |-1\rangle + c_{+1} \exp\left(\frac{-ih_{+1}t}{\hbar}\right) |+1\rangle \\
&= \exp\left(\frac{-ih_{-1}t}{\hbar}\right) \left[c_{-1}|-1\rangle + c_{+1} \exp\left(\frac{-i(h_{+1} - h_{-1})t}{\hbar}\right) |+1\rangle \right] \\
&\equiv c_{-1}|-1\rangle + c_{+1}e^{-i\Delta\omega t} |+1\rangle
\end{aligned} \tag{3.5}$$

dove:

$$\Delta\omega = \frac{\Delta h}{\hbar} \tag{3.6}$$

è la frequenza caratteristica d'oscillazione della fase relativa $e^{-i\Delta\omega t}$, data dal gap energetico tra i due livelli $(h_{+1} - h_{-1})$. Comparando l'espressione ottenuta per $|\psi(t)\rangle$ con la (1.54) notiamo che, nella sua evoluzione temporale, lo stato $|\psi(t)\rangle$ compie un moto di precessione sulla sfera di Bloch, secondo l'angolo $\phi = -\Delta\omega t$. La frequenza di precessione è $\Delta\omega$ e il periodo di precessione è $\frac{2\pi}{\Delta\omega}$. L'asse di precessione è quello che i due autostati ortogonali di \hat{H} individuano sulla sfera di Bloch.

L'operatore hamiltoniano, come in (1.13), può essere convenientemente riscritto così:

$$\hat{H} = h_m \hat{1} - \hbar\omega \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \tag{3.7}$$

dove h_m e $\hbar\omega$ hanno dimensione di energia, mentre \mathbf{n} è il versore dello spazio ausiliario che determina gli autostati di \hat{H} : $|\mathbf{n}, \pm 1\rangle$, visualizzabili sulla sfera di Bloch come asse di precessione per ogni stato $|\psi(t)\rangle$.

Come sappiamo h_m rappresenta l'energia media del sistema ed è sempre lecito farla coincidere con l'origine della scala energetica ($h_m = 0$). Avremo allora:

$$\hat{H} = -\hbar\omega \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \tag{3.8}$$

Poiché \hat{H} è indipendente dal tempo, riscriviamo (3.3):

$$\hat{U}(t, 0) = \exp(i\omega t \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) \quad (3.9)$$

e, siccome è soddisfatta la condizione che porta al teorema (1.53), possiamo scrivere questo operatore esponenziale semplicemente come:

$$\exp(i\omega t \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}) = \cos(\omega t) \hat{1} + i \sin(\omega t) \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (3.10)$$

e l'equazione di evoluzione (3.2) per uno stato iniziale $|\psi(0)\rangle$ diventa:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle &= [\cos(\omega t) \hat{1} + i \sin(\omega t) \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}] |\psi(0)\rangle \\ &= \cos(\omega t) |\psi(0)\rangle + i \sin(\omega t) \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} |\psi(0)\rangle \end{aligned} \quad (3.11)$$

Nelle applicazioni che tratteremo, il sistema verrà preparato inizialmente in uno stato $|\psi(0)\rangle = |\mathbf{e}_3, -1\rangle$ -autostato di $\mathbf{e}_3 \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}$ -, avendo perciò introdotto una base ortonormale $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$ nello spazio tridimensionale ausiliario. In questa base ortonormale il versore \mathbf{n} ha componenti (n_1, n_2, n_3) e l'Hamiltoniana (3.8) del sistema può essere così riscritta:

$$\hat{H} = -\hbar\omega (n_1 \hat{\sigma}_1 + n_2 \hat{\sigma}_2 + n_3 \hat{\sigma}_3) \quad (3.12)$$

dove $(\hat{\sigma}_1, \hat{\sigma}_2, \hat{\sigma}_3)$ sono gli operatori ortonormali di Pauli.

Il sistema dunque non si trova inizialmente in uno stato stazionario, perché lo stato $|\psi(0)\rangle = |\mathbf{e}_3, -1\rangle$ non è un autostato dell'Hamiltoniana. Ciononostante $|\mathbf{e}_3, \pm 1\rangle$ costituiscono una base ortonormale per lo spazio di Hilbert del sistema a due stati. Sotto l'azione di \hat{H} lo stato $|\psi(t)\rangle$ evolve nel tempo con ampiezza di probabilità dinamica $\langle \mathbf{e}_3, \pm 1 | \psi(t) \rangle$, come mostrato nella (3.5). Siamo ora interessati a un'espressione per la probabilità $|\langle \mathbf{e}_3, +1 | \psi(t) \rangle|^2$ che, dopo un certo tempo t , una misura di un'osservabile sullo stato $|\psi(t)\rangle$ riporti l'autovalore corrispondente all'autostato $|\mathbf{e}_3, +1\rangle$, ortogonale allo stato iniziale. Mostriamo che questa probabilità, che chiamiamo $P_{flip}(t)$, è data da:

$$P_{flip}(t) = |\langle \mathbf{e}_3, +1 | \psi(t) \rangle|^2 = |\mathbf{n} \times \mathbf{e}_3|^2 \sin^2(\omega t) \quad (3.13)$$

Dimostrazione: sostituiamo $|\psi(0)\rangle = |\mathbf{e}_3, -1\rangle$ nella (3.11) e calcoliamo:

$$\begin{aligned} |\langle \mathbf{e}_3, +1 | \psi(t) \rangle|^2 &= |\langle \mathbf{e}_3, +1 | \mathbf{e}_3, -1 \rangle \cos(\omega t) + \langle \mathbf{e}_3, +1 | \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} | \mathbf{e}_3, -1 \rangle i \sin(\omega t)|^2 \\ &= |\langle \mathbf{e}_3, +1 | \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} | \mathbf{e}_3, -1 \rangle i \sin(\omega t)|^2 \\ &= |\langle \mathbf{e}_3, +1 | n_1 \hat{\sigma}_1 + n_2 \hat{\sigma}_2 | \mathbf{e}_3, -1 \rangle i \sin(\omega t)|^2 \\ &= |(n_1 - i n_2) i \sin(\omega t)|^2 \\ &= (n_1^2 + n_2^2) \sin^2(\omega t) \\ &= |\mathbf{n} \times \mathbf{e}_3|^2 \sin^2(\omega t) \end{aligned}$$

dove per l'ultimo passaggio si sono usate le regole (1.25) e (1.26) per il prodotto scalare e il prodotto vettoriale nello spazio tridimensionale ausiliario dotato di base ortonormale.

Notiamo che, quando \mathbf{n} e \mathbf{e}_3 coincidono, il sistema si trova inizialmente in uno stato stazionario di \hat{H} e pertanto $P_{flip}(t) = 0$. Per stati iniziali non stazionari la probabilità $P_{flip}(t)$ oscilla invece, con periodo $\frac{\pi}{\omega}$, tra lo zero e un massimo per $t = \frac{\pi}{2\omega}$. Il massimo $P_{flip}(t) = 1$ si ottiene solo quando $\mathbf{n} \times \mathbf{e}_3 = \pm 1$; sulla sfera di Bloch $|\mathbf{n}, \pm 1\rangle$ e $|\mathbf{e}_3, \pm 1\rangle$ sono, in questo caso, perpendicolari. L'evoluzione temporale di $|\mathbf{e}_3, -1\rangle$ è allora visualizzabile come un giro completo (nutazione) intorno all'asse $|\mathbf{n}, \pm 1\rangle$, passando per $|\mathbf{e}_3, +1\rangle$ a $t = \frac{\pi}{2\omega}$. La condizione $\mathbf{n} \times \mathbf{e}_3 = \pm 1$ si ottiene, nelle applicazioni che andremo a trattare, nel cosiddetto 'regime di risonanza'.

3.2 Risonanza Magnetica Nucleare

A ogni particella elementare è associato un momento angolare intrinseco, anche detto "spin". Tra le particelle elementari di spin- $\frac{1}{2}$ ci sono i protoni. Essi sono nuclei di idrogeno, elemento che origina tante molecole, tra cui l'acqua, che da sola costituisce circa il 70% del corpo umano. Lo studio del fenomeno quantomeccanico della risonanza magnetica nucleare ha permesso lo sviluppo dell'omonima tecnica di indagine per ottenere immagini dell'interno del corpo umano. Nella sua applicazione medica, la RMN può produrre infatti immagini dei tessuti e degli organi umani, mappando la concentrazione e la posizione delle molecole contenenti nuclei di idrogeno.

Per una particella elementare lo spin viene rivelato da misure del suo momento magnetico. Infatti risulta che:

$$\boldsymbol{\mu} \propto \mathbf{S} \quad (3.14)$$

dove $\boldsymbol{\mu}$ è il momento di dipolo magnetico della particella e \mathbf{S} il suo spin.

Per i protoni (e per tutti i fermioni) una misura di $\boldsymbol{\mu}$ -ovvero di \mathbf{S} - produce due soli autovalori, associabili a due soli stati indipendenti per lo spin della particella. È quindi naturale per lo spin del protone una trattazione quantistica come sistema a due stati. La correttezza dell'equazione di Schrödinger nel descrivere l'evoluzione temporale di un sistema a due stati viene ampiamente verificata e applicata nel fenomeno della risonanza magnetica nucleare, che andiamo a trattare.

Se immerso in un campo magnetico esterno costante \mathbf{B} , il protone si accoppia al campo con il suo momento di dipolo magnetico. A seconda dell'orientazione spaziale di $\boldsymbol{\mu}$ rispetto al campo esterno \mathbf{B} la sua energia E è classicamente il prodotto scalare:

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} \quad (3.15)$$

In questa situazione sperimentale possiamo legare direttamente lo spin all'Hamiltoniana del sistema, che risulta essere:

$$\hat{H} = -\hbar\gamma\mathbf{B} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (3.16)$$

dove $\hat{\boldsymbol{\sigma}}$ è il vettore operatoriale di Pauli e γ è una costante magnetica nucleare, che per il protone vale circa: $21 \frac{MHz}{T}$. Comparando questa equazione con la (3.8) notiamo che il prodotto $\gamma\mathbf{B}$ ha le dimensioni di una frequenza.

Nello studio della risonanza magnetica si ha bisogno di introdurre non solo un campo magnetico esterno costante ma anche un secondo campo magnetico orientato perpendicolarmente al primo. Il campo magnetico principale è costante e lo chiamiamo B_0 , orientato lungo l'asse reale \mathbf{e}_3 . La corrispondente hamiltoniana sarà dunque:

$$\hat{H}_0 = -\hbar\gamma B_0 \hat{\sigma}_3 \quad (3.17)$$

Il campo B_0 serve ad allineare lo spin del protone nella direzione spaziale \mathbf{e}_3 , in una configurazione di minima energia, secondo (3.15). Il sistema viene così preparato nello stato iniziale $|\psi(0)\rangle = |\mathbf{e}_3, -1\rangle$, autostato dell'Hamiltoniana (3.17). Prima di introdurre la perturbazione il sistema si trova dunque in uno stato stazionario. Per creare uno stato che invece evolva nel tempo -ossia una sovrapposizione di $|\mathbf{e}_3, -1\rangle$ e $|\mathbf{e}_3, +1\rangle$ - si applica impulsivamente un campo magnetico B_1 perpendicolare al principale. Il campo B_1 giace nel piano dei versori \mathbf{e}_1 e \mathbf{e}_2 ed è generato da corrente alternata sinusoidale con frequenza ω_f . Il suo contributo all'energia del sistema è:

$$\hat{H}_1(t) = -\hbar\gamma B_1 [\cos(\omega_f t) \hat{\sigma}_1 + \sin(\omega_f t) \hat{\sigma}_2] \quad (3.18)$$

Per generare tecnicamente immagini ben dettagliate, bisogna sfruttare il principio fisico della risonanza. Ricerchiamo perciò una frequenza ω_f del segnale esterno che sia in risonanza con la frequenza naturale del sistema a due stati $\Delta\omega$, definita in (3.6), la quale emerge direttamente dall'equazione di Schrödinger. Nelle applicazioni ω_f è la frequenza che massimizza la probabilità di "spin flip" (3.13). L'obiettivo della nostra trattazione è quello di ottenere una formula per ω_f che massimizzi questa probabilità.

Quando, al tempo t , si spegne il campo impulsivo B_1 , lo stato quantistico $|\psi(t)\rangle$ inizia a evolvere per effetto della sola Hamiltoniana \hat{H}_0 . Comportandosi come un piccolissimo magnete rotante, lo spin del protone genera un flusso elettrico mentre si riallinea al campo esterno (rilassamento). È questo il segnale che viene rilevato dagli strumenti e che contiene le informazioni necessarie a ricostruire l'immagine del materiale che si sta indagando. Tipicamente B_0 è dell'ordine di $1T$ mentre B_1 è dell'ordine di $1mT$. Lo stesso ordine di grandezza separerà le relative frequenze naturali ω_0 e ω_1 (frequenze di Larmor), che definiamo:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad \omega_1 = \gamma B_1 \quad (3.19)$$

Studiamo ora l'Hamiltoniana totale del sistema $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)$:

$$\hat{H}(t) = -\hbar [\omega_1 \cos(\omega_f t) \hat{\sigma}_1 + \omega_1 \sin(\omega_f t) \hat{\sigma}_2 + \omega_0 \hat{\sigma}_3] \quad (3.20)$$

che, tramite un opportuno cambio di rappresentazione, riusciremo a ricondurre alla forma (3.8) indipendente dal tempo.

Effettuiamo a tal proposito il cambiamento alla rappresentazione nucleare, ottenuta mediante l'operatore energetico \hat{N} così definito:

$$\hat{N} = \frac{\hbar\omega_f}{2} \hat{\sigma}_3 \quad (3.21)$$

a cui è associato il suo operatore di evoluzione \hat{T} :

$$\hat{T}(t, s) = \exp\left(-\frac{i\omega_f(t-s)}{2} \hat{\sigma}_3\right) \quad (3.22)$$

Trasformiamo il vettore di stato $|\psi(t)\rangle$ nella sua nuova rappresentazione $|\psi(t)\rangle_N$:

$$|\psi(t)\rangle_N = \hat{T}(t, 0)^+ |\psi(t)\rangle \quad (3.23)$$

Prima di trasformare anche l'Hamiltoniana (3.20) nella nuova rappresentazione $\hat{H}_N(t)$, facciamo un cambiamento alla base sferica per gli operatori di Pauli utilizzando le formule di conversione (1.35), (1.35) e (1.35). Avremo:

$$\hat{H}(t) = -\frac{\hbar\omega_1}{2} [\exp(i\omega_f t) \hat{\sigma}_{-1} + \exp(-i\omega_f t) \hat{\sigma}_{+1}] - \hbar\omega_0 \hat{\sigma}_0 \quad (3.24)$$

Essendo $\hat{\sigma}_3 = \hat{\sigma}_0$, usiamo l'Hamiltoniana $\hat{H}(t)$ così riscritta per calcolare:

$$\begin{aligned} \hat{H}_N(t) &= \hat{T}(t, 0)^+ (\hat{H}(t) - \hat{N}) \hat{T}(t, 0) \\ &= -\hbar \left[\frac{\omega_1}{2} \left(e^{i\omega_f t} \hat{\sigma}_{-1}(t) + e^{-i\omega_f t} \hat{\sigma}_{+1}(t) \right) + \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right) \hat{\sigma}_0 \right] \end{aligned} \quad (3.25)$$

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

$$\hat{\sigma}_{\pm 1}(t) = \exp\left(\frac{i\omega_f t}{2} \hat{\sigma}_0\right) \hat{\sigma}_{\pm 1} \exp\left(-\frac{i\omega_f t}{2} \hat{\sigma}_0\right) \quad (3.26)$$

i quali, siccome si può verificare che:

$$\frac{d\hat{\sigma}_{\pm 1}(t)}{dt} = \pm i\omega_f \hat{\sigma}_{\pm 1}(t) \quad (3.27)$$

possono essere riscritti come:

$$\hat{\sigma}_{\pm 1}(t) = e^{\pm i\omega_f t} \hat{\sigma}_{\pm 1} \quad (3.28)$$

dove si è imposta la condizione iniziale: $\hat{\sigma}_{\pm 1}(0) = \hat{\sigma}_{\pm 1}$.

Otteniamo allora per \hat{H}_N , definita in (3.25), un'espressione indipendente dal tempo:

$$\hat{H}_N = -\hbar \left[\frac{\omega_1}{2} (\hat{\sigma}_{-1} + \hat{\sigma}_{+1}) + \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right) \hat{\sigma}_0 \right] \quad (3.29)$$

che, tornando agli operatori di Pauli in coordinate ortonormali mediante (1.33) e (1.34), si traduce infine nella seguente semplice espressione per l'Hamiltoniana del sistema:

$$\hat{H}_N = -\hbar \left[\omega_1 \hat{\sigma}_1 + \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right) \hat{\sigma}_3 \right] \quad (3.30)$$

la quale è nella forma (3.8) come volevamo, da cui si può ricavare un'espressione per la frequenza ω e per il versore \mathbf{n} :

$$\omega = \left[\omega_1^2 + \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.31)$$

$$\mathbf{n} = \frac{\omega_1}{\omega} \mathbf{e}_1 + \frac{1}{\omega} \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right) \mathbf{e}_3 \quad (3.32)$$

Possiamo ora usare ω e \mathbf{n} per calcolare la probabilità di spin flip (3.11) per una misura sullo stato $|\psi(t)\rangle_N$. Dopo aver verificato che:

$$|\langle \mathbf{e}_3, +1 | \psi(t) \rangle_N|^2 = |\langle \mathbf{e}_3, +1 | \psi(t) \rangle|^2 = P_{flip}(t) \quad (3.33)$$

otteniamo da: $P_{flip}(t) = |\mathbf{n} \times \mathbf{e}_3|^2 \sin^2(\omega t)$ per sostituzione:

$$P_{flip}(t) = \omega_1^2 \left[\omega_1^2 + \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right)^2 \right]^{-1} \sin^2 \left\{ \left[\omega_1^2 + \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right)^2 \right]^{1/2} t \right\} \quad (3.34)$$

probabilità la quale, per un tempo Δt fissato, è massimizzata quando ω_f risolve:

$$\left[\omega_1^2 + \left(\omega_0 + \frac{\omega_f}{2} \right)^2 \right]^{1/2} \Delta t = (2n + 1) \frac{\pi}{2} \quad (3.35)$$

per ogni n intero.

3.3 Atomo Alcalino in un Laser

Riprendiamo i risultati ottenuti nella sezione 2.2 relativamente all'elettrone ottico di un atomo alcalino. I suoi livelli energetici quantizzati di minima energia costituiscono un sistema a due stati con autostati $|\pm 1\rangle = |\mathbf{e}_0, \pm 1\rangle$, corrispondenti al livello fondamentale e al primo livello eccitato. In analogia con la (2.15) scriviamo la generica Hamiltoniana per questo sistema imperturbato:

$$\hat{H}_0 = h_{0m}\hat{1} + \frac{\hbar\Delta\omega_0}{2}\hat{\sigma}_0 \quad (3.36)$$

avendo sostituito il gap energetico tra i due livelli con la corrispondente frequenza di oscillazione $\Delta\omega_0$ (3.6) della fase relativa tra i due autostati nel contesto dinamico. Possiamo assumere $h_{0m} = 0$, origine della scala energetica per il sistema, e perciò abbiamo:

$$\hat{H}_0 = \frac{\hbar\Delta\omega_0}{2}\hat{\sigma}_0 \quad (3.37)$$

In base a quanto visto nella sezione 3.1 lo stato $|\psi(t)\rangle$ evolve nel tempo come:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}_0(t, 0)|\psi(0)\rangle \quad (3.38)$$

Inoltre, essendo \hat{H}_0 indipendente dal tempo, possiamo scrivere così l'operatore di evoluzione:

$$\hat{U}_0(t, 0) = \exp\left(\frac{-i\hat{H}_0 t}{\hbar}\right) = \exp\left(\frac{-i\Delta\omega_0 t}{2}\hat{\sigma}_0\right) \quad (3.39)$$

Facciamo ora un cambio di rappresentazione per lo stato $|\psi(t)\rangle$, definendo $|\psi(t)\rangle_D$ per ogni $|\psi(t)\rangle$ come:

$$|\psi(t)\rangle_D = \hat{U}_0(t, 0)^+|\psi(t)\rangle \quad (3.40)$$

e osserviamo che in questa rappresentazione:

$$|\psi(t)\rangle_D = \hat{U}_0(t, 0)^+|\psi(t)\rangle = \hat{U}_0(t, 0)^+\hat{U}_0(t, 0)|\psi(0)\rangle = |\psi(0)\rangle \quad (3.41)$$

Abbiamo quindi introdotto una rappresentazione in cui lo stato $|\psi(t)\rangle_D$ rimane costante mentre \hat{H}_0 agisce su $|\psi(t)\rangle$. In questa rappresentazione la dinamica di $|\psi(t)\rangle_D$ sarà allora determinata unicamente dalla perturbazione $\hat{W}(t)$ -dipendente dal tempo- che andremo a inserire nel sistema. Ovvero:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{W}(t) \quad (3.42)$$

$$\hat{H}_D(t) = \hat{W}_D(t) \quad (3.43)$$

Questa è la rappresentazione di Dirac (rappresentazione d'interazione). L'interazione che andiamo a studiare è quella tra l'atomo alcalino e la luce laser. Quando l'atomo è immerso nel campo elettromagnetico prodotto da una sorgente laser, la perturbazione energetica avrà la forma nota (2.17) ma con dipendenza temporale:

$$\hat{W}(t) = \hat{\mathbf{d}} \cdot \mathbf{E}(t) = -e\mathbf{E}(t) \cdot \hat{\mathbf{q}} \quad (3.44)$$

dove $\hat{\mathbf{q}}$ e $\hat{\mathbf{d}}$ sono ancora l'operatore posizione e l'operatore momento di dipolo elettrico, il cui valore di aspettazione per gli autostati $\langle \pm 1 | \hat{\mathbf{d}} | \pm 1 \rangle$ è nullo. Rilevante è invece l'elemento di matrice $\langle \pm 1 | \hat{\mathbf{d}} | \mp 1 \rangle$, i cui valori complessi formano, per ogni componente spaziale, il vettore numerico \mathbf{d} , momento di dipolo di transizione, da cui dipenderà la probabilità di transizione da un livello all'altro a causa dell'assorbimento -e riemissione- della luce.

Un dispositivo laser emette un fascio di luce coerente monocromatica. La dipendenza temporale del campo elettrico così prodotto è di tipo armonico:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega_f t} + \mathbf{E}_0^* e^{i\omega_f t} \quad (3.45)$$

dove ω_f è una frequenza in ingresso che può essere risonante con la frequenza naturale del sistema $\Delta\omega_0$.

In questo studio, cioè per un sistema a due stati accoppiato a un campo esterno periodico, è utile introdurre le frequenze di Rabi Ω , proporzionali all'ampiezza del campo elettrico:

$$\Omega = \frac{\mathbf{d}^* \cdot \mathbf{E}_0}{\hbar} \quad \tilde{\Omega} = \frac{\mathbf{d} \cdot \mathbf{E}_0^*}{\hbar} \quad (3.46)$$

In analogia con (2.19) possiamo allora scrivere la perturbazione energetica $\hat{W}(t)$ come:

$$\hat{W}(t) = \frac{\hbar}{2} \left[\left(\Omega e^{-i\omega_f t} + \tilde{\Omega} e^{i\omega_f t} \right) \hat{\sigma}_{+1} + \left(\tilde{\Omega}^* e^{-i\omega_f t} + \Omega^* e^{i\omega_f t} \right) \hat{\sigma}_{-1} \right] \quad (3.47)$$

Nella rappresentazione di Dirac abbiamo che:

$$\hat{H}_D(t) = \hat{W}_D(t) = \hat{U}_0(t, 0)^+ \hat{W}(t) \hat{U}_0(t, 0) \quad (3.48)$$

Combinando (3.39) e (3.47) giungiamo alla seguente espressione per l'Hamiltoniana $\hat{H}_D(t)$ agente sul sistema:

$$\begin{aligned} \hat{H}_D(t) = & \frac{\hbar}{2} \left[\left(\Omega \exp(i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) + \tilde{\Omega} \exp(i(\Delta\omega_0 + \omega_f)t) \right) \hat{\sigma}_{+1} \right] + \\ & + \frac{\hbar}{2} \left[\left(\tilde{\Omega}^* \exp(-i(\Delta\omega_0 + \omega_f)t) + \Omega^* \exp(-i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) \right) \hat{\sigma}_{-1} \right] \end{aligned} \quad (3.49)$$

dove si è calcolato:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_{\pm 1}(t) &= \hat{U}_0(t, 0)^+ \hat{\sigma}_{\pm 1} \hat{U}_0(t, 0) \\ &= e^{\pm i\Delta\omega_0 t} \hat{\sigma}_{\pm 1} \end{aligned} \quad (3.50)$$

in maniera analoga a (3.26), (3.27) e (3.28) per la Risonanza Magnetica Nucleare, ottenendo per $\hat{\sigma}_{\pm 1}(t)$ l'espressione (3.50) con condizione iniziale $\hat{\sigma}_{\pm 1}(0) = \hat{\sigma}_{\pm 1}$.

L'Hamiltoniana (3.49) può essere semplificata grazie alla seguente assunzione che prende il nome di 'approssimazione di onda rotante': a causa dell'inerzia pregressa dell'atomo, esso non sarà in grado di rispondere a un campo elettrico che vari troppo rapidamente nel tempo. Allora, a condizione che:

$$|\Delta\omega_0 - \omega_f| \ll |\Delta\omega_0 + \omega_f| \quad (3.51)$$

si possono eliminare dalla (3.49) le componenti oscillanti con frequenza $|\Delta\omega_0 + \omega_f|$ poichè troppo grande, e si può quindi assumere che l'Hamiltoniana efficace sul nostro sistema sia:

$$\hat{H}_D(t) = \frac{\hbar}{2} [\Omega \exp(i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) \hat{\sigma}_{+1} + \Omega^* \exp(-i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) \hat{\sigma}_{-1}] \quad (3.52)$$

Vediamo che la condizione (3.51) si traduce nella condizione per il regime di risonanza, ovvero:

$$\omega_f \approx \Delta\omega_0 \quad (3.53)$$

come avevamo anticipato in precedenza.

Elimineremo ora la dipendenza temporale dell'Hamiltoniana al fine di ricondurla alla forma (3.8), i cui parametri ω e \mathbf{n} ci consentono il calcolo della probabilità (3.13).

Per eliminare la dipendenza temporale dalla formula (3.52) per l'Hamiltoniana del sistema introduciamo un'ulteriore rappresentazione per il vettore di stato:

$$|\psi(t)\rangle_I = \exp\left(\frac{i\omega_f t}{2} \hat{\sigma}_0\right) |\psi(t)\rangle \quad (3.54)$$

ovvero:

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left(\frac{-i\omega_f t}{2} \hat{\sigma}_0\right) |\psi(t)\rangle_I \quad (3.55)$$

Dunque la rappresentazione di Dirac (3.40) per $|\psi(t)\rangle$ equivale a:

$$|\psi(t)\rangle_D = \exp\left(\frac{i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t}{2} \hat{\sigma}_0\right) |\psi(t)\rangle_I \quad (3.56)$$

Scrivendo l'equazione di Schrödinger nella rappresentazione di Dirac in termini di $|\psi(t)\rangle_I$, otteniamo un'equazione di Schrödinger in cui l'Hamiltoniana \hat{H}_I non dipende più dal tempo:

$$\hat{H}_I(t) = \hat{H}_I \quad (3.57)$$

Dimostrazione: partiamo dall'equazione di Schrödinger:

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle_D}{dt} = \hat{H}_D(t)|\psi(t)\rangle_D \quad (3.58)$$

e sostituiamo (3.56) per $|\psi(t)\rangle_D$ e (3.52) per $\hat{H}_D(t)$. Durante lo svolgimento dei calcoli dobbiamo ancora una volta definire gli operatori:

$$\hat{\sigma}_{\pm 1}(t) = \exp\left(-\frac{i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t}{2}\hat{\sigma}_0\right) \hat{\sigma}_{\pm 1} \exp\left(\frac{i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t}{2}\hat{\sigma}_0\right) \quad (3.59)$$

che, derivati rispetto al tempo e imposta la condizione di partenza: $\hat{\sigma}_{\pm 1}(0) = \hat{\sigma}_{\pm 1}$, risultano avere questa dipendenza temporale:

$$\hat{\sigma}_{\pm 1}(t) = \exp(\mp i(\Delta\omega_0 - \omega_f)t) \hat{\sigma}_{\pm 1} \quad (3.60)$$

pervenendo così alla seguente equazione di Schrödinger:

$$\frac{d|\psi(t)\rangle_I}{dt} = -\frac{i}{2} [\Omega^* \hat{\sigma}_{-1} + (\Delta\omega_0 - \omega_f) \hat{\sigma}_0 + \Omega \hat{\sigma}_{+1}] |\psi(t)\rangle_I \quad (3.61)$$

per cui l'Hamiltoniana totale del sistema è indipendente dal tempo e ha la forma:

$$\hat{H}_I = -\frac{i}{2} [\Omega^* \hat{\sigma}_{-1} + (\Delta\omega_0 - \omega_f) \hat{\sigma}_0 + \Omega \hat{\sigma}_{+1}] \quad (3.62)$$

Ora, dal confronto con (3.8), si possono ricavare i seguenti valori per ω e \mathbf{n} :

$$\omega = \left[\Omega^* \Omega + \left(\frac{\Delta\omega_0 - \omega_f}{2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (3.63)$$

$$\mathbf{n} = -\frac{1}{2\omega} [\Omega^* \mathbf{e}_{-1} + (\Delta\omega_0 - \omega_f) \mathbf{e}_0 + \Omega \mathbf{e}_{+1}] \quad (3.64)$$

con quest'ultimo che, nella base ortonormale $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$, diventa:

$$\mathbf{n} = -\frac{1}{2\omega} [(\Omega + \Omega^*) \mathbf{e}_1 + i(\Omega - \Omega^*) \mathbf{e}_2 + (\Delta\omega_0 - \omega_f) \mathbf{e}_3] \quad (3.65)$$

Imponiamo che il sistema si trovi inizialmente nell'autostato di energia minima (livello fondamentale), cioè $|\psi(0)\rangle = |-1\rangle = |\mathbf{e}_3, -1\rangle = |\mathbf{e}_0, -1\rangle$.

Siccome si verifica che:

$$|\langle \mathbf{e}_0, +1 | \psi(t)\rangle_I|^2 = |\langle \mathbf{e}_3, +1 | \psi(t)\rangle|^2 \quad (3.66)$$

possiamo utilizzare le espressioni (3.63) per ω , e (3.65) per \mathbf{n} , riferite all'Hamiltoniana (3.62), per il calcolo della probabilità (3.13). Sotto l'azione di $\hat{H}_I = -\hbar\omega \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}}$ lo stato iniziale $|\mathbf{e}_3, -1\rangle$ sviluppa infatti nel tempo una probabilità oscillante di "flip". Nel caso di un atomo alcalino illuminato da un laser, il flip significa propriamente l'assorbimento

della luce e la probabilità dell'elettrone ottico di occupare non più lo stato fondamentale bensì il primo stato eccitato $|+1\rangle = |\mathbf{e}_3, +1\rangle$:

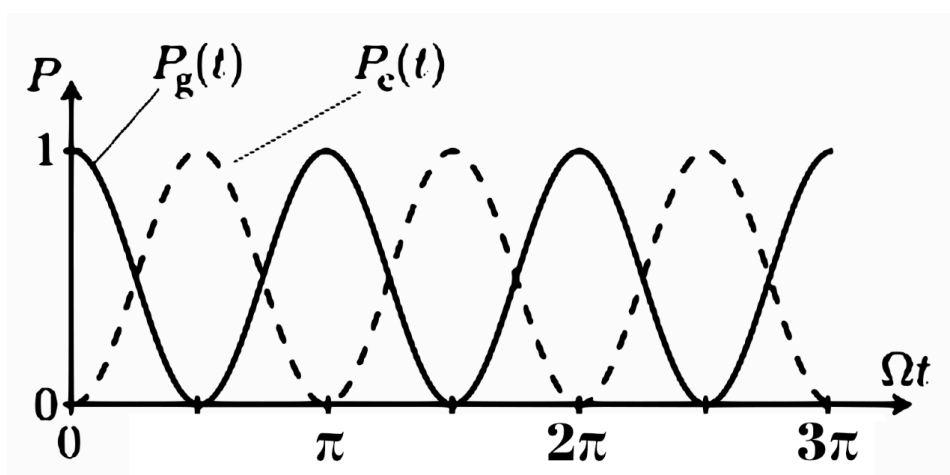
$$\begin{aligned}
 P_{abs}(t) &= |\langle \mathbf{e}_3, +1 | \psi(t) \rangle|^2 \\
 &= |\mathbf{n} \times \mathbf{e}_3|^2 \sin^2(\omega t) \\
 &= \frac{\Omega^* \Omega}{\omega^2} \sin^2(\omega t)
 \end{aligned} \tag{3.67}$$

Notiamo che il rapporto $\frac{\Omega^* \Omega}{\omega^2} < 1$ sempre e che si ha $\frac{\Omega^* \Omega}{\omega^2} = 1$ solo quando $\omega_f = \Delta\omega_0$. Essendo ω_f la frequenza di eccitazione del laser e $\Delta\omega_0$ la frequenza intrinseca del sistema a due stati, diremo che le due frequenze sono in perfetta risonanza se si eguagliano. In questo caso è massima l'ampiezza dell'oscillazione per la probabilità di assorbimento (3.67), che diventa:

$$P_{abs}(t) = \sin^2(|\Omega|t) \tag{3.68}$$

toccando così entrambi i valori estremi: 1 e 0.

Chiamiamo allora $P_g(t)$ la probabilità di occupazione del "ground state" $| - 1 \rangle$ e $P_{abs}(t) = P_e(t)$ la probabilità di occupazione del primo "excited state" $| + 1 \rangle$. Siccome per un sistema a due stati $P_g(t) + P_e(t) = 1$, possiamo riassumere il risultato (3.68) con il grafico:



Appendice A

Operatore di Parità

In meccanica quantistica una trasformazione di parità equivale a cambiar di segno a tutte le coordinate spaziali. In presenza di interazioni simmetriche per parità -come l'interazione elettromagnetica in fisica atomica e molecolare- la parità è un utile strumento di analisi delle transizioni quantistiche. Sia allora \hat{q} l'operatore di posizione di uno spazio di Hilbert generalmente infinito. Lo spettro dell'operatore è completamente non degenere; allora per ogni stato $|\mathbf{x}\rangle$ scriviamo:

$$\hat{q}|\mathbf{x}\rangle = \mathbf{x}|\mathbf{x}\rangle \quad (\text{A.1})$$

come equazione agli autovalori per \hat{q} . Inoltre gli infiniti autostati $|\mathbf{x}\rangle$ formano una base ortonormale, ovvero:

$$\langle \mathbf{x} | \mathbf{x}' \rangle = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (\text{A.2})$$

L'operatore di parità \hat{P} agisce su uno stato $|\mathbf{x}\rangle$ producendo:

$$\hat{P}|\mathbf{x}\rangle = |-\mathbf{x}\rangle \quad (\text{A.3})$$

dove $|-\mathbf{x}\rangle$ indica appunto lo stato riflesso di $|\mathbf{x}\rangle$ rispetto all'origine spaziale.

Dimostriamo ora che l'operatore \hat{P} è autoaggiunto:

$$\hat{P}^+ = \hat{P} \quad (\text{A.4})$$

Dimostrazione: prendendo (A.2) ed essendo la δ di Dirac una funzione pari, abbiamo che:

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

$$\begin{aligned}
&= \langle \mathbf{x} | -\mathbf{x}' \rangle \\
&= \langle \mathbf{x} | \hat{P} | \mathbf{x}' \rangle
\end{aligned}$$

Dimostriamo ora che l'operatore \hat{P} è unitario:

$$\hat{P}^+ \hat{P} = \hat{1} \quad (\text{A.5})$$

Dimostrazione: utilizzando la (A.4) abbiamo che:

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

e analogamente per $\hat{P}\hat{P}^+$.

Troviamo ora lo spettro di \hat{P} quando esso opera nello spazio di Hilbert bidimensionale di un sistema a due stati. A tal proposito chiamiamo $|\pm 1\rangle$ i suoi autostati e dimostriamo che l'equazione agli autovalori per \hat{P} è:

$$\hat{P}|\pm 1\rangle = \pm|\pm 1\rangle \quad (\text{A.6})$$

Dimostrazione: da (A.4) e (A.5) si deduce che $\hat{P}^2 = \hat{P}^+ \hat{P} = \hat{1}$, allora:

$$\begin{aligned}
\hat{P}|\pm 1\rangle &= \lambda|\pm 1\rangle \\
\hat{P}\hat{P}|\pm 1\rangle &= \lambda\hat{P}|\pm 1\rangle \\
\hat{P}^2|\pm 1\rangle &= \lambda^2|\pm 1\rangle \\
|\pm 1\rangle &= \lambda^2|\pm 1\rangle \\
\lambda^2 &= 1
\end{aligned}$$

Non può esserci degenerazione su un solo autovalore, perché altrimenti avremmo ritrovato l'operatore identità $\hat{1}$. Gli autovalori dell'operatore di parità \hat{P} sono pertanto: ± 1 .

Appendice B

Trattazione perturbativa per autovalori e autostati

Riprendiamo i risultati (1.77) e (1.78) ottenuti durante lo studio dello spettro energetico di un generico operatore in un sistema a due stati:

$$h_{pm} = h_m + w_m \quad (\text{B.1})$$

$$\Delta h_p = |\Delta h \mathbf{e}_0 + 2\mathbf{w}| \quad (\text{B.2})$$

essendo gli autovalori uguali a:

$$h_{\pm 1} = h_{pm} \pm \frac{\Delta h_p}{2} \quad (\text{B.3})$$

riferiti a una generica Hamiltoniana perturbata del tipo (1.74):

$$\hat{H}_p = (h_m + w_m) \hat{1} + \left(\frac{\Delta h}{2} \mathbf{e}_0 + \mathbf{w} \right) \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \quad (\text{B.4})$$

che possiamo scrivere anche in forma matriciale come:

$$\begin{aligned} \hat{H}_p &= \hat{H} + \hat{W} \\ &= \begin{pmatrix} h_m + \frac{\Delta h}{2} & 0 \\ 0 & h_m - \frac{\Delta h}{2} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} w_m + w_0 & w^* \\ w & w_m - w_0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

dove l'hamiltoniana \hat{H} è diagonale poichè scritta nella base dei suoi autostati. La perturbazione \hat{W} ha invece la forma generale (1.52) con $\mathbf{w} = (\frac{w}{2}, w_0, \frac{w^*}{2})$ nella base sferica orientata $(\mathbf{e}_{-1}, \mathbf{e}_0, \mathbf{e}_{+1})$.

Quando le energie in gioco sono tali che:

$$|\mathbf{w}| \ll h_m, \Delta h \quad (\text{B.6})$$

possiamo approssimare (B.2) grazie alla serie di Taylor: $(1+x)^{1/2} = 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + O(x^3)$, ricordando che $|\mathbf{w}| = \sqrt{w^*w + w_0^2}$ in base a (1.31):

$$\begin{aligned} \left| \frac{\Delta h}{2} \mathbf{e}_0 + \mathbf{w} \right| &= \left[\left(\frac{\Delta h}{2} \right)^2 \mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{e}_0 + \Delta h \mathbf{e}_0 \cdot \mathbf{w} + \mathbf{w} \cdot \mathbf{w} \right]^{1/2} \\ &= \left[\left(\frac{\Delta h}{2} \right)^2 + \Delta h w_0 + |\mathbf{w}|^2 \right]^{1/2} \\ &= \frac{\Delta h}{2} \left[1 + \frac{4w_0}{\Delta h} + \left(\frac{2|\mathbf{w}|}{\Delta h} \right)^2 \right]^{1/2} \\ &= \frac{\Delta h}{2} \left[1 + \frac{2w_0}{\Delta h} + 2 \left(\frac{|\mathbf{w}|}{\Delta h} \right)^2 - 2 \left(\frac{w_0}{\Delta h} \right)^2 + O \left(\left(\frac{|\mathbf{w}|}{\Delta h} \right)^3 \right) \right] \\ &= \frac{\Delta h}{2} \left[1 + \frac{2w_0}{\Delta h} + \frac{2w^*w}{\Delta h^2} + O \left(\left(\frac{|\mathbf{w}|}{\Delta h} \right)^3 \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

così da poter riscrivere (B.2) come:

$$\Delta h_p \simeq \Delta h + 2w_0 + \frac{2w^*w}{\Delta h} \quad (\text{B.8})$$

e quindi:

$$h_{\pm 1} \simeq h_m + w_m \pm \left(\frac{\Delta h}{2} + w_0 + \frac{w^*w}{\Delta h} \right) \quad (\text{B.9})$$

Parimenti possiamo approssimare (1.82) grazie alla serie di Taylor $(1+x)^{-1} = 1-x+x^2+O(x^3)$:

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \frac{\frac{\Delta h}{2} + w_0}{\left| \frac{\Delta h}{2} \mathbf{e}_0 + \mathbf{w} \right|} \\ &= \left(\frac{\Delta h}{2} + w_0 \right) \left[\frac{\Delta h}{2} \left[1 + \frac{2w_0}{\Delta h} + \frac{2w^*w}{\Delta h^2} + O \left(\frac{|\mathbf{w}|^3}{\Delta h^3} \right) \right] \right]^{-1} \\ &= \left(1 + \frac{2w_0}{\Delta h} \right) \left[1 - \frac{2w_0}{\Delta h} - \frac{2w^*w}{\Delta h^2} + \left(\frac{2w_0}{\Delta h} \right)^2 + O \left(\frac{|\mathbf{w}|^3}{\Delta h^3} \right) \right] \\ &= 1 - \frac{2w^*w}{\Delta h^2} + O \left(\frac{|\mathbf{w}|^3}{\Delta h^3} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

in modo tale da ottenere tramite le formule di bisezione le seguenti approssimazioni per $\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$ e $\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$:

$$\cos(\theta/2) = \left(\frac{1 + \cos\theta}{2}\right)^{1/2} \quad (\text{B.11})$$

$$\begin{aligned} &= \left(\frac{1}{2} \left(1 + 1 - \frac{2w^*w}{\Delta h^2} + O\left(\frac{|\mathbf{w}|^3}{\Delta h^3}\right)\right)\right)^{1/2} \\ &= \left[1 - \frac{w^*w}{\Delta h_0^2} + O\left(\frac{|\mathbf{w}|^3}{\Delta h^3}\right)\right]^{1/2} \\ &= 1 + O\left(\frac{|\mathbf{w}|^2}{\Delta h^2}\right) \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

$$\sin(\theta/2) = \left(\frac{1 - \cos\theta}{2}\right)^{1/2} \quad (\text{B.13})$$

$$\begin{aligned} &= \left[\frac{1}{2} \left(1 - 1 - \frac{2w^*w}{\Delta h^2} + O\left(\frac{|\mathbf{w}|^3}{\Delta h^3}\right)\right)\right]^{1/2} \\ &= \left[\frac{w^*w}{\Delta h^2} + O\left(\frac{|\mathbf{w}|^3}{\Delta h^3}\right)\right]^{1/2} \\ &= \frac{|w_{\mp 1}|}{\Delta h} + O\left(\frac{|\mathbf{w}|^2}{\Delta h^2}\right) \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

che, sostituite nelle (1.79) e (1.80), che qui riportiamo:

$$\begin{aligned} | + 1 \rangle &= \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |\mathbf{e}_0, +1\rangle + e^{i\phi} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) |\mathbf{e}_0, -1\rangle \\ | - 1 \rangle &= \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |\mathbf{e}_0, -1\rangle - e^{-i\phi} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) |\mathbf{e}_0, +1\rangle \end{aligned}$$

essendo inoltre $e^{\pm i\phi} = \frac{w_{\mp 1}}{|w_{\mp 1}|}$ come in (1.81), ci danno in definitiva la seguente espressione approssimata per gli autostati dell'Hamiltoniana leggermente perturbata:

$$| + 1 \rangle \simeq |\mathbf{e}_0, +1\rangle + \frac{w}{\Delta h} |\mathbf{e}_0, -1\rangle \quad (\text{B.15})$$

$$| - 1 \rangle \simeq |\mathbf{e}_0, -1\rangle - \frac{w^*}{\Delta h} |\mathbf{e}_0, +1\rangle \quad (\text{B.16})$$

Appendice C

Operatore di Evoluzione

L'operatore che agisce su uno stato del sistema e opera l'evoluzione di questo stato negli istanti di tempo successivi è l'operatore di evoluzione \hat{U} :

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, s)|\psi(s)\rangle \quad (\text{C.1})$$

dove t è un istante di tempo consecutivo a s .

Le equazioni che legano l'operatore di evoluzione all'Hamiltoniana del sistema sono:

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, s)}{\partial t} = \hat{H}(t)\hat{U}(t, s) \quad (\text{C.2})$$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{U}(t, s)}{\partial s} = -\hat{U}(t, s)\hat{H}(s) \quad (\text{C.3})$$

assieme alla condizione iniziale:

$$\hat{U}(s, s) = \hat{1} \quad (\text{C.4})$$

che costituiscono le leggi dinamiche -deterministiche- della meccanica quantistica.

Se applichiamo sullo stato $|\psi(s)\rangle$ gli operatori a destra e a sinistra dell'equazione (C.2) otteniamo:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = \hat{H}(t)|\psi(t)\rangle \quad (\text{C.5})$$

che è l'equazione di Schrödinger.

Nel caso in cui $\hat{H}(t) = \hat{H}$ non dipenda dal tempo, (C.2) e (C.3) si risolvono direttamente, e la soluzione per $\hat{U}(t, s)$ è:

$$\hat{U}(t, s) = \exp\left(\frac{-i\hat{H}(t-s)}{\hbar}\right) \quad (\text{C.6})$$

tramite la quale possiamo riscrivere (C.1) esplicitamente.

È inoltre conseguenza di (C.2) e (C.3) che \hat{U} sia unitario:

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

proprietà riflessa nella conservazione della probabilità: $\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle = 1$.

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

$$\hat{U}(t, u)\hat{U}(u, s) = \hat{U}(t, s) \quad (\text{C.8})$$

proprietà riflessa nella natura compositiva dell'evoluzione nel tempo.

Bibliografia

- Robert Eisberg, Robert Resnick, *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles*
- Richard P. Feynman, *The Feynman Lectures on Physics, Vol. III*
- Stephen Gasiorowicz, *Quantum Physics*
- Lev D. Landau, Evgeny M. Lifshitz, *Quantum Mechanics: Non-Relativistic Theory*
- John S. Townsend, *A Modern Approach to Quantum Mechanics*
- Roberto Zucchini. *Quantum Mechanics: Lecture Notes*

Sitografia

- Muhammad Sabieh Anwar, https://physlab.lums.edu.pk/index.php/Quantum_Mechanics_Teaching_Spring2014
- Barton Zwiebach, <https://ocw.mit.edu/8-06S18>