

Esercitazioni di Meccanica Quantistica I

Sistema a due stati - NH_3

Consideriamo come esempio di sistema a due stati l'ammoniaca. La struttura del composto è tetraedrico : alla sommità di una piramide con base triangolare formata dagli idrogeni c'è l'azoto. La molecola ha due possibili configurazioni : in effetti l'atomo di azoto può stare sopra o sotto alla base , poiché è soggetto ad un potenziale a doppia buca che permette due configurazioni di equilibrio stabili classicamente.

Indichiamo questi stati con la notazione quantistica : la configurazione in cui l'atomo di azoto sta sopra alla base verrà indicata con $|+\rangle$ mentre l'altra con $|-\rangle$. Fino a qui sembrerebbe che non vi sia nessuna diversità tra la meccanica quantistica e quella classica : in realtà mentre la meccanica classica asserisce che l'atomo di azoto ha due configurazioni che sono strettamente INDIPENDENTI (può assumere solo una dei due) la meccanica quantistica sostiene che l'atomo può assumere una sovrapposizione lineare di quei due stati ovvero può superare la barriera di potenziale e trovarsi nella seconda posizione (effetto Tunnel) : anche questo stato ha probabilità diversa da zero quindi i due stati $|+\rangle$ e $|-\rangle$ non sono autonomi o scollegati. Dal punto di vista quantistico la particella potrebbe compiere un moto periodico tra le due posizioni. Poiché gli stati $|+\rangle, |-\rangle$ i non sono stazionari (l'atomo ha probabilità di oscillare tra i due) questi non sono autostati per l'operatore energia. I due stati in realtà sono legati dall'operatore di inversione spaziale che porta $x \rightarrow -x$. I livelli energetici dell'ammoniaca non coincidono con i due stati $|+\rangle, |-\rangle$ e si possono ricavare sapendo che per superare una barriera di energia ΔE viene emesso un fotone di frequenza ν in modo che $\Delta E = h\nu$. La frequenza misurata sperimentalmente è dell'ordine di $\nu \cong 20000 \text{ Hz} \Rightarrow \lambda \cong 1 \text{ cm}$.

Studiamo ora l'Hamiltoniana di questo sistema : nel caso più semplice di sistema a due stati si può scrivere

$$H_0 = \begin{pmatrix} E_0 & 0 \\ 0 & E_0 \end{pmatrix} = E_0 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = E_0 \mathbb{I} ; |+\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} , |-\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

L'Hamiltoniana totale contiene però altri termini "fuori diagonale" che esprimono la possibilità per l'atomo di azoto del passaggio tra uno stato e l'altro.

$$H_I = \begin{pmatrix} 0 & \beta \\ \beta^* & 0 \end{pmatrix}$$

In generale non importa fare la distinzione tra β ed il suo coniugato perché per la proprietà di Hermitianità dell'operatore questo deve essere reale. Vogliamo dimostrare che $\beta \in \mathbb{R}$ indipendentemente dall'operatore. Supponiamo quindi $\beta \in \mathbb{C} \Rightarrow \beta = |\beta|e^{i\vartheta}$. Posso definire due nuovi stati $|+\prime\rangle = |+\rangle, |-\prime\rangle = |-\rangle \cdot e^{i\vartheta}$. Si verifica facilmente che con questa trasformazione (unitaria) la fisica del sistema resta invariata , infatti $\langle +\prime|+\prime\rangle = 1, \langle -\prime|-\prime\rangle = 1$. Con questa trasformazione β diventa $\beta = \langle +\prime|H_I|-\prime\rangle \rightarrow \langle +\prime|H_I|-\prime\rangle \cdot e^{i\vartheta} = |\beta| \cdot e^{i\vartheta}$. In questa nuova base quindi la fase aggiuntiva $e^{i\vartheta}$ viene eliminata quindi ponendo $\beta \in \mathbb{R}$ non si perde di generalità. Per risolvere il sistema dunque dobbiamo diagonalizzare l'hamiltoniana

$$H = \begin{pmatrix} E_0 & \beta \\ \beta & E_0 \end{pmatrix}$$

per trovare gli autostati dell'energia. Utilizziamo l'equazione agli auto valori : $\det|H - \lambda\mathbb{I}| = 0 \Rightarrow (E_0 - \lambda)^2 - \beta^2 = 0 \Rightarrow \lambda_+ = E_0 + \beta, \lambda_- = E_0 - \beta$. Quindi i due autostati dell'energia sono individuati da questi valori e sono quindi separati da uno scalo di energia 2β . Dobbiamo ora studiare la probabilità dell'atomo di trovarsi in una sovrapposizione lineare degli stati $|+\rangle, |-\rangle$ ovvero nello stato $x|+\rangle + y|-\rangle$: con questa notazione $|x|^2$ è la probabilità di trovare l'atomo nello stato $|+\rangle$ mentre $|y|^2$ è la probabilità di trovarlo nello stato $|-\rangle$: ovviamente vale che $|x|^2 + |y|^2 = 1$ per la condizione di normalizzazione. Per trovare gli autostati dell'energia in questa combinazione possiamo utilizzare la stessa equazione $H|S\rangle = E|S\rangle \Rightarrow S = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \Rightarrow (H - E\mathbb{I})|S\rangle = 0 \Rightarrow \det|H - E\mathbb{I}| = 0$. Utilizzando i due auto valori λ_+, λ_- si ottengono due sistemi lineari.

$$\begin{pmatrix} E_0 & \beta \\ \beta & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = (E_0 + \beta) \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} E_0 x + \beta y = (E_0 + \beta)x \\ \beta x + E_0 y = (E_0 + \beta)y \\ |x|^2 + |y|^2 = 1 \end{cases} \Rightarrow x = y = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\begin{pmatrix} E_0 & \beta \\ \beta & E_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = (E_0 - \beta) \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{cases} E_0 x + \beta y = (E_0 - \beta)x \\ \beta x + E_0 y = (E_0 - \beta)y \\ |x|^2 + |y|^2 = 1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ y = -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{cases}$$

Quindi ai due auto valori corrispondono i due autostati seguenti

$$|E_0 + \beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle)$$

$$|E_0 - \beta\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle - |-\rangle)$$

I due stati sono diversi e ortogonali. Possiamo utilizzare la notazione seguente per i due stati dove indichiamo con S lo stato simmetrico e con A l'antisimmetrico.

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle) ; |A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle - |-\rangle)$$

Si verifica facilmente che

$$\langle S|A\rangle = \frac{1}{2}(\langle +|+\rangle - \langle +|-\rangle + \langle -|+\rangle - \langle -|-\rangle) = 0$$

Quindi gli stati sono ortogonali. Tra i due livelli di energia $E_0 + \beta, E_0 - \beta$ c'è uno scarto di energia $\Delta E \cong 10^{-4} \text{ eV}$, detto spettro di inversione dell'ammoniaca poiché rappresenta l'energia che emette un fotone quando l'atomo cambia configurazione. L'operatore di inversione spaziale che abbiamo già introdotto inverte gli stati in modo che $P|+\rangle = |-\rangle$; $P|-\rangle = |+\rangle$. Si noti che tutte le interazioni $E.M$ sono invarianti per inversioni di parità (inversioni spaziali). Lo stato fondamentale simmetrico ha la proprietà che

$$P|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} P(|+\rangle + |-\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-\rangle + |+\rangle) = |S\rangle$$

Quindi lo stato fondamentale non cambia sotto parità. Per lo stato eccitato (antisimmetrico) vale invece che

$$P|A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} P(|+\rangle - |-\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(|-\rangle - |+\rangle) = -|A\rangle$$

Quindi l'operatore P ha uno stato simmetrico $|S\rangle$ con parità 1 ed uno stato antisimmetrico con parità -1. Si noti che mentre gli stati $|A\rangle$ e $-|A\rangle$ sono identici dal punto di vista fisico, il segno meno presente nella formula dello stato antisimmetrico ha grande importanza. Si voglia studiare ora l'evoluzione temporale di questo sistema fisico. A questo scopo introduciamo l'operatore di evoluzione temporale dato da $U(t) = e^{-iHt/\hbar}$. Se H è indipendente dal tempo l'evoluzione del sistema è data dall'equazione

$$\frac{d}{dt} \left(e^{-\frac{iHt}{\hbar}} \right) = -\frac{iH}{\hbar} e^{-\frac{iHt}{\hbar}} = -\frac{iH}{\hbar} U(t)$$

Nel caso più generale che l'Hamiltoniana dipenda dal tempo si ha

$$\frac{d}{dt}|t\rangle = -\frac{iH}{\hbar}|t\rangle$$

La differenza tra due stati temporali t e $t = 0$ si può ottenere calcolando ($t = 0 + \delta t$):

$$|\delta t\rangle = e^{-\frac{iH\delta t}{\hbar}}|t = 0\rangle = \left(1 - \frac{iH\delta t}{\hbar}\right)|t = 0\rangle = |t = 0\rangle - \frac{iH}{\hbar}\delta t|t = 0\rangle \Rightarrow |\delta t\rangle - |t = 0\rangle = -\frac{iH}{\hbar}\delta t|t = 0\rangle$$

L'esponenziale complesso è necessario per mantenere le norme: una trattazione più esauriente verrà data a lezione. Per ora ci interessa applicare questo operatore al sistema a due stati. Ricordiamo che abbiamo diagonalizzato l'Hamiltoniana

$$H = \begin{pmatrix} E_0 + \beta & 0 \\ 0 & E_0 - \beta \end{pmatrix}, \text{ nella base } \{|S\rangle, |A\rangle\}$$

Per studiare l'evoluzione temporale ci conviene quindi applicare l'operatore di evoluzione temporale sulla base degli stati simmetrici e antisimmetrici (non conviene utilizzare gli stati $|+\rangle$ e $|-\rangle$ poiché non sono una base che diagonalizza H). Possiamo quindi cambiare base scrivendo gli stati $|+\rangle$ e $|-\rangle$ in funzione degli stati $|S\rangle, |A\rangle$. Per cambiare base basta invertire le relazioni:

$$\begin{cases} |S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle + |-\rangle) \\ |A\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|+\rangle - |-\rangle) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} |+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S\rangle + |A\rangle) \\ |-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|S\rangle - |A\rangle) \end{cases}$$

Ipotezziamo che a $t = 0$ lo stato del sistema sia $|+\rangle$, ovvero $|t = 0\rangle = |+\rangle$. L'evoluzione si ricava applicando l'operatore

$$|t\rangle = U(t)|t = 0\rangle = e^{-\frac{iHt}{\hbar}}\{|S\rangle + |A\rangle\} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{e^{-\frac{iHt}{\hbar}}|S\rangle + e^{-\frac{iHt}{\hbar}}|A\rangle\right\} =$$

Applichiamo la condizione iniziale $|t = 0\rangle = |+\rangle$ ricavando il sistema

$$\begin{cases} e^{-\frac{iHt}{\hbar}}|S\rangle = e^{-\frac{i(E_0+\beta)t}{\hbar}}|S\rangle \\ e^{-\frac{iHt}{\hbar}}|A\rangle = e^{-\frac{i(E_0-\beta)t}{\hbar}}|S\rangle \end{cases}$$

Quindi l'evoluzione temporale è data da

$$|t\rangle = \frac{e^{-\frac{iE_0 t}{\hbar}}}{\sqrt{2}}\left\{e^{-\frac{i\beta t}{\hbar}}|S\rangle + e^{\frac{i\beta t}{\hbar}}|A\rangle\right\}$$

Vediamo che $e^{-\frac{iE_0 t}{\hbar}}$ rappresenta semplicemente un fattore di fase quindi possiamo porre $E_0 = 0$ in modo da eliminarlo: dal punto di vista fisico questa condizione equivale a fissare il livello 0 dell'energia. Vediamo che $|t\rangle$ è una combinazione lineare degli stati $|+\rangle, |-\rangle$ quindi ci conviene tornare alla base iniziale per avere l'evoluzione temporale completa.

$$|t\rangle = \frac{1}{2} \left\{ e^{-\frac{i\beta t}{\hbar}} (|+\rangle + |-\rangle) + e^{\frac{i\beta t}{\hbar}} (|+\rangle - |-\rangle) \right\} = \frac{1}{2} \left\{ \left(e^{-\frac{i\beta t}{\hbar}} + e^{\frac{i\beta t}{\hbar}} \right) |+\rangle + \left(e^{-\frac{i\beta t}{\hbar}} - e^{\frac{i\beta t}{\hbar}} \right) |-\rangle \right\}$$

$$= \cos \frac{\beta t}{\hbar} \cdot |+\rangle - i \sin \frac{\beta t}{\hbar} \cdot |-\rangle$$

Osserviamo che possiamo anche aggiungere nuovamente il fattore di fase $e^{-\frac{iE_0}{\hbar}}$: la soluzione non cambia e possiamo verificare che vale $\forall t$: per $t = 0$ otteniamo infatti lo stato $|+\rangle$. L'evoluzione temporale si scrive quindi più generalmente come

$$|t\rangle = e^{-\frac{iE_0}{\hbar}} \begin{pmatrix} \cos \frac{\beta t}{\hbar} \\ -i \sin \frac{\beta t}{\hbar} \end{pmatrix}$$

Possiamo ora chiederci quale sia la probabilità che al tempo t lo stato della molecola sia diventato $|-\rangle$. Le diverse probabilità sono esprimibili come

$$\begin{cases} P_-(t) = |\langle -|t\rangle|^2 \\ P_+(t) = |\langle +|t\rangle|^2 \\ P_-(t) + P_+(t) = 1 \end{cases}$$

Dunque

$$P_-(t) = \sin^2 \frac{\beta t}{\hbar} ; P_+(t) = \cos^2 \frac{\beta t}{\hbar}$$

Ovvero $|+\rangle$ e $|-\rangle$ sono due autostati della misura di posizione. Abbiamo quindi ritrovato la natura armonica del sistema nella probabilità dell'atomo di trovarsi da una parte o dall'altra. Ci chiediamo ora se ci sono degli istanti in cui lo stato possibile è $|-\rangle$: basta annullare la probabilità dello stato $|+\rangle$ ottenendo

$$\cos \frac{\beta t}{\hbar} = 0 \Leftrightarrow \frac{\beta t}{\hbar} = \frac{m\pi}{2} = \frac{(2n+1)\pi}{2}$$

Analogamente

$$\sin \frac{\beta t}{\hbar} = 0 \Leftrightarrow \frac{\beta t}{\hbar} = n\pi$$

Se definiamo quindi $T_0 = \hbar\pi/2\beta$ si ha che il sistema si evolve nel tempo con periodo $2T_0$. Possiamo infine scrivere, in relazione ad i dati iniziali

$$2T_0 = \tilde{T} = \frac{\hbar 2\pi}{2\beta} = \frac{h}{\Delta E}$$