Università degli Studi dell'Aquila
Corso di Laurea in Scienze e Tecnologie Chimiche e dei Materiali
Corso di Fisica della Materia
Prof. L. Lozzi

Cenni su operatori

Di seguito sono riportati alcuni cenni su operatori, equazioni agli autovettori ed autovalori, ecc. Per una più ampia trattazione degli argomenti si può fare riferimento (senza ricorrere a testi più completi ma anche rigorosi e complessi) ai testi indicati nel programma quali:

S. Gasiorowicz, Quantum Physics, John Wiley & Sons

F. Ciccacci: Fondamenti di Fisica Atomica e Quantistica, EdiSES

****

L'equazione di Schroedinger è un esempio di equazione alle autofunzioni (o autovettori) ed autovalori. Queste sono equazioni in cui un operatore $\hat{\boldsymbol{A}}$ (di seguito si indica un operatore con un "cappello" sulla lettera, come si fa in molti testi per distinguerlo da costanti ecc.) "operando" su una funzione $f(x)$ genera la stessa funzione (autofunzione) moltiplicata per una costante a (autovalore):

$$\hat{A}\, f(x) = a\, f(x)$$

Questo non è sempre vero, per esempio se l'operatore $\hat{A}$ esegue una derivata prima: $\hat{A} \rightarrow \frac{d}{dx}$ e la funzione f(x)=sen(x) otteniamo:

$$\frac{d}{dx}\, sen(x) = \cos(x)$$

In questo caso non si ottiene la stessa funzione di partenza moltiplicata per una costante, quindi non si tratta di una equazione agli autovettori ed autovalori.

Però con l'operatore $\frac{d}{dx}$ si può costruire una equazione agli autovalori risolvendo l'equazione differenziale:

$$\left(\frac{d}{dx}\right) f(x) = \mathrm{a\ f}(x) \;\rightarrow\; \frac{df(x)}{dx} = af(x) \;\rightarrow\; \frac{df(x)}{f(x)} = a\, dx \;\rightarrow\; \int \frac{df(x)}{f(x)} = \int a\, dx \;\rightarrow$$

$$\ln(f(x)) = ax + c \;\rightarrow\; f(x) = De^{ax+c}$$

Infatti:

$$\text{se } f(x) = De^{ax+c} \;\rightarrow\; \frac{d}{dx} f(x) = \frac{d}{dx}\left(De^{ax+c}\right) = Dae^{ax+c} = a\left(De^{ax+c}\right) = af(x) \;\rightarrow$$
$$\frac{d}{dx} f(x) = af(x)$$

Quindi avremo che $\underline{\boldsymbol{e^{ax}}}$ è l'autofunzione (la costante D è arbitraria e potrebbe anche essere uguale ad 1) e **a** è l'autovalore.

Esistono gli operatori lineari, cioè operatori per i quali:

$$\hat{A}\,[af(x) + bg(x)] = a\,\hat{A}f(x) + b\hat{A}g(x)$$

L'operatore derivata è sicuramente lineare, in quanto la derivata di una somma è data dalla somma delle derivate:

$$\frac{d}{dx}\,[af(x)+bg(x)] = a\,\frac{d}{dx}f(x)+b\frac{d}{dx}g(x)$$

Anche l'operatore Hamiltoniano $\widehat{H}$ è un operatore lineare poiché compaiono delle derivate e termini moltiplicativi:

$$\widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \text{ (in 1-dimensione)}$$

Quindi ogni combinazione lineare delle sue soluzioni è anch'essa soluzione dell'hamiltoniana:

$$Se\;\;\widehat{H}\psi_1 = E_1\psi_1\;\;e\;\;\widehat{H}\psi_2 = E_2\psi_2\;\rightarrow\;\widehat{H}\Psi = E\Psi\quad\text{con}\quad\Psi = a_1\psi_1 + a_2\psi_2$$

In generale, quindi, se abbiamo N soluzioni, anche la loro combinazione lineare è soluzione dell'equazione di Schroedinger.

In generale gli operatori non commutano, cioè applicare prima un operatore poi un altro ad una funzione o il viceversa non è la stessa cosa:

$$\hat{A}\hat{B}\psi \neq \hat{B}\hat{A}\psi$$

La commutazione si indica nel seguente modo:

$$\left[\widehat{A},\widehat{B}\right] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

Se i due operatori <u>commutano</u> allora:

$$\left[\widehat{A},\widehat{B}\right]\psi = \hat{A}\hat{B}\psi - \hat{B}\hat{A}\psi = 0\;\;\rightarrow\;\left[\widehat{A},\widehat{B}\right] = 0$$

Se <u>non commutano</u>:

$$\left[\widehat{A},\widehat{B}\right]\psi = \hat{A}\hat{B}\psi - \hat{B}\hat{A}\psi \neq 0\;\;\rightarrow\;\left[\widehat{A},\widehat{B}\right] \neq 0$$

Per esempio l'operatore posizione ($\hat{x} \rightarrow x$) e l'operatore momento ($\hat{p} \rightarrow\; -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$) non commutano cioè se applichiamo la definizione di commutazione alla funzione g(x):

$$\begin{aligned}[\hat{x},\hat{p}]g = \hat{x}\hat{p}g - \hat{p}\hat{x}g &= \left[x\left(-i\hbar\,\frac{\partial}{\partial x}\,g\right)\right] - \left[-i\hbar\,\frac{\partial}{\partial x}\,(xg)\right] \\ &= \left[-i\hbar x\frac{\partial}{\partial x}g\right] - \left[-i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x}x\right)g - i\hbar x\,\frac{\partial}{\partial x}g\right] = -i\hbar x\frac{\partial}{\partial x}g + i\hbar g + i\hbar x\,\frac{\partial}{\partial x}g \\ &= \;i\hbar g\end{aligned}$$

Quindi

$$[\hat{x},\hat{p}]g = i\hbar g\;\;\rightarrow\;\;[\hat{x},\hat{p}] = i\hbar$$

Se due operatori $\hat{A}\;e\;\hat{B}$ commutano hanno le stesse autofunzioni e viceversa: se due operatori hanno le stesse autofunzioni commutano tra loro:

$$Se\text{:}\quad\widehat{A}\,\psi = a\psi\quad e\quad\widehat{B}\,\psi = b\psi\;\;\rightarrow\;\;\left[\widehat{A},\widehat{B}\right] = 0$$

Analogamente:

$$\left[\widehat{A},\widehat{B}\right] = 0\;\;\rightarrow\;\;\widehat{A}\,\psi = a\psi\;\;e\;\;\widehat{B}\,\psi = b\psi$$

Per esempio, poiché gli operatori $\widehat{H}, \widehat{L^2}\ e\ \widehat{L_z}$ hanno le stesse autofunzioni vuol dire che commutano tra loro:

$$\left[\widehat{H}, \widehat{L^2}\right] = 0 \quad \left[\widehat{H}, \widehat{L_z}\right] = 0 \quad \left[\widehat{L_z}, \widehat{L^2}\right] = 0$$

Viceversa gli operatori $\widehat{L_x}$ e $\widehat{L_y}$ non commutano con $\widehat{H}$, quindi non hanno le stesse autofunzioni di $\widehat{H}$.

Questa commutazione con l'operatore hamiltoniano ha un'altra conseguenza importante:

Se un operatore commuta con l'hamiltoniano il suo valore di aspettazione è costante nel tempo.

Il valore aspettato di un operatore $\widehat{A}$ è dato da:

$$\langle \widehat{A} \rangle = \int \psi^* \widehat{A}\, \psi\, dx$$

dove la ψ^* è la funzione complessa coniugata della ψ.

Quindi i valori aspettati di $\widehat{L^2}\ e\ \widehat{L_z}$ e sono costanti nel tempo. Viceversa non lo sono quelli di $\widehat{L_x}$ e $\widehat{L_y}$.

Una sottoclasse di operatori sono gli operatori hermitiani. La differenza tra operatori hermitiani e non-hermitiani è evidente quando si trattano gli operatori con le matrici (argomento comunque non trattato nel corso, ma riportato qui a solo titolo informativo). In questo caso se l'operatore $\widehat{A}$ è rappresentato da una matrice con gli elementi a_{ij}:

$$\widehat{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N1} & \cdots & a_{NN} \end{pmatrix}$$

la matrice trasposta complessa coniugata, indicata $\widehat{A}^\dagger$, ha gli elementi a_{ji}^*:

$$\widehat{A}^\dagger = \begin{pmatrix} a_{11}^* & \cdots & a_{N1}^* \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1N}^* & \cdots & a_{NN}^* \end{pmatrix}$$

Se la matrice è hermitiana $\widehat{A} = \widehat{A}^\dagger$.

Se l'operatore è hermitiano i suoi valori aspettati sono reali.

Inoltre le autofunzioni di un operatore hermitiano che corrispondono ad autovalori diversi sono tra loro ortogonali (e se sono anche normalizzate sono dette ortonormali):

$\widehat{A}$ è un operatore hermitiano e $\widehat{A}\,\psi_1 = a_1\psi_1$, e $\widehat{A}\,\psi_2 = a_2\psi_2$ con $a_1 \neq a_2$ si ha:

$$\int \psi_1{}^* \psi_2 dx = 0 \text{ (ortogonali)}$$

In generale, se le funzioni sono normalizzate:

$$\int \psi_i{}^* \psi_j dx = \delta_{ij} \text{ (ortonormali)}$$

Per esempio nel caso di una particella di massa m in una buca di potenziale a pareti infinitamente alte (detta anche particella in una scatola) e larga L (intervallo 0, L) abbiamo visto che le autofunzioni dell'equazione di Schroedinger sono:

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}}\ sen\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\ \ con\ E_n = \frac{\hbar^2\pi^2}{2mL}n^2\ con\ n = 1,2,3 \ldots e\ \lambda_n = \frac{2L}{n}$$

Si può dimostrare con un semplice calcolo che:

$$
\begin{aligned}
\int_0^L \psi_m{}^* \, \psi_n dx &= \frac{2}{L}\int_0^L sen\left(\frac{m\pi}{L}x\right) sen\left(\frac{n\pi}{L}x\right) dx \\
&= \frac{1}{L}\left\{\int_0^L cos\left[(n-m)\frac{\pi}{L}x\right] dx - \int_0^L cos\left[(n+m)\frac{\pi}{L}x\right] dx\right\} \\
&= \frac{sen(n-m)\pi}{(n-m)\pi} - \frac{sen(n+m)\pi}{(n+m)\pi} = \delta_{mn}
\end{aligned}
$$

Infine se $\widehat{A}$ è un operatore hermitiano le sue autofunzioni costituiscono un "set completo" ovvero una qualunque funzione può essere costruita come somma delle autofunzioni:

$\widehat{A}$ è un operatore hermitiano con $\widehat{A}\,\psi_i(x) = a_i\psi_i(x)$ si ha che una generica $\Psi(x)$:

$$\Psi(x) = \sum_i c_i \, \psi_i(x)$$

i cui coefficienti c_i sono determinati (se le $\psi_i(x)$ sono normalizzate) da:

$$c_i = \int \psi_i{}^*(x) \, \Psi(x) dx$$