

APPUNTI per:

INCONTRI CON I DOCENTI DELLE SCUOLE

Quantizzazione dei livelli e aspetti ondulatori in meccanica quantistica.
Bohr: il principio di corrispondenza e la quantizzazione dei livelli energetici
L'onda pilota di De Broglie e la funzione d'onda di Schroedinger

L'Aquila, Gennaio 2017, *Prof. Michele Nardone*

(N.B. I riferimenti tra parentesi, non indicati esplicitamente, volevano fare riferimento agli appunti messi a disposizione lo scorso anno)

In questo incontro vorrei focalizzare l'attenzione su due aspetti della **meccanica quantistica** che, in un primo approccio non completamente formale, come quello che si puo' proporre nelle scuole superiori, possono apparire tra loro completamente scollegati.

Mi riferisco al fatto che nell'introdurre la fisica quantistica si parte spesso dalle esperienze storiche che hanno messo in luce la necessita' di **quantizzare** le energie dei microsistemi (i.e. lo spettro della radiazione di corpo nero, l'effetto fotoelettrico, l'andamneto in temperatura dei calori specifici) per poi passare alla descrizione delle **proprieta' ondulatorie** della materia (relazione di De Broglie, interferenza e diffrazione di elettroni) e alle conseguenze della **natura duale** delle particelle microscopiche (principio di indeterminazione). Tra questi due aspetti manca spesso un collegamento.

In effetti, anche da un punto di vista storico, le due strade hanno avuto, per un po', vite separate, la prima dando origine alla **meccanica delle matrici** di Hisenberg e la seconda alla **meccanica ondulatoria** di Schroedinger, finche' non si e' scoperto che si trattava di due rappresentazioni diverse di una stessa realta' microscopica cui oggi ci riferiamo col termine **meccanica quantistica**.

1 Gli esperimenti sulla quantizzazione

1.1 Planck e il corpo nero

La quantizzazione dell'energia viene introdotta la prima volta da Planck nel tentativo di calcolare, con un modello basato sull'elettrodinamica classica e sulla termodinamica statistica di recente sviluppata da Boltzmann, lo spettro in frequenza della cosiddetta **radiazione di cavita'** (vedi II *XXXX*) noto come **spettro di corpo nero** le cui caratteristiche di universalita' erano ormai sperimentalmente ben acquisite e la cui forma spettrale presentava a tutte le temperature T un massimo in funzione della frequenza ν . Nella sua modellizzazione la densita' di radiazione di cavita' e' data da

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \langle w_\nu \rangle \quad (1)$$

dove $\langle w_\nu \rangle$ e' l'energia media di opportuni risonatori carichi di frequenza ν distribuiti sulle pareti interne della cavit  che, emettendo e assorbendo radiazione elettromagnetica, garantiscono l'equilibrio termico. L'ipotesi di quantizzazione viene imposta sull'energia di ciascuno di questi oscillatori nella forma

$$w_\nu = nh\nu \quad \text{con } n = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (2)$$

ottenendo

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) - 1}. \quad (3)$$

Lasciare invece gli oscillatori liberi di assumere qualunque valore dell'energia, come vorrebbe la fisica classica, avrebbe fornito banalmente

$$\langle w_\nu \rangle = K_B T \quad (4)$$

e quindi

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 K_B T \quad (5)$$

dando cos  luogo alla cosiddetta catastrofe ultravioletta dovuta al fattore ν^2 previsto anche da altre modellizzazioni classiche (Rayleigh-Jeans), un risultato in accordo coi dati sperimentali solo a basse frequenze e a temperature sufficientemente elevate.

1.2 Einstein e i quanti di luce

Einstein sposa, sin dal 1905, l'idea della quantizzazione di Planck (eq. 2) trasferendola pero' direttamente alla **radiazione elettromagnetica**: la radiazione di frequenza ν e' quantizzata secondo la formula di Planck e gli scambi di energia con la materia possono avvenire solo scambiando un numero intero di quanti di energia pari a

$$\epsilon = h\nu \quad (6)$$

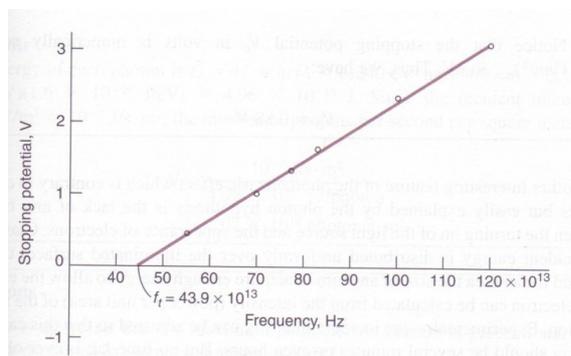
Con questa idea spiega brillantemente l'**effetto fotoelettrico** (vedi II XXXX) in termini del trasferimento di un quanto (e uno solo) di energia della radiazione ad un'elettrone. Questo permettera' all'elettrone di superare la barriera di potenziale ϕ che lo confina all'interno del metallo a patto che sia

$$h\nu > \phi. \quad (7)$$

Questa ipotesi fu verificata quantitativamente misurando l'energia (cinetica) residua posseduta dagli elettroni espulsi dal metallo al variare della frequenza della radiazione, che la teoria prevedeva essere

$$\frac{1}{2}mv_{\max}^2 = eV_0 = h\nu - \phi,$$

ottenendo una retta la cui pendenza forniva una pendenza con un valore di h in accordo con la determinazione di Planck.



I risultati di Millikan (1916) per il potenziale d'arresto del sodio Na al variare della frequenza della radiazione incidente. La pendenza della retta e' la stessa per tutti i materiali usati per il catodo, mentre la frequenza di soglia (qui indicata con f_t) dipende dal catodo.

Einstein spieghera' anche, pochi anni dopo sfruttando l'idea di Rayleigh e Jeans, lo spettro della **radiazione di cavit**a' senza far intervenire nella derivazione gli oscillatori Plankiani e soprattutto senza ricorrere esplicitamente all'elettrodinamica classica (vedi II *XXXX*).

L'idea dei quanti di luce viene ulteriormente sviluppata attribuendo loro anche una quantita' di moto, che, per giustificare la pressione esercitata dalla radiazione, dovra' essere data, in modulo, da (vedi II *XXXX*)

$$p = \frac{\epsilon}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}. \quad (8)$$

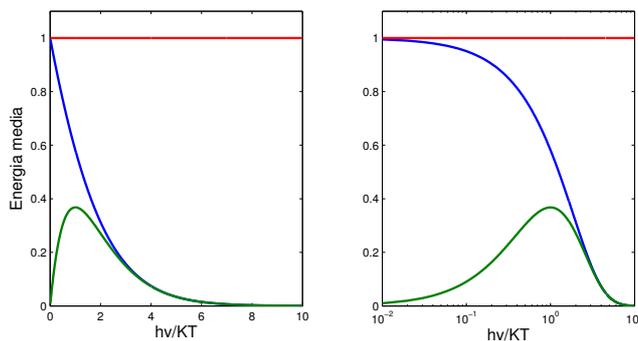
Un fascio di radiazione elettromagnetica viene quindi ad essere interpretato come un fascio di particelle, che oggi chiamiamo fotoni, con energia e quantita' di moto determinati entrambi dalla frequenza ν . Questa interpretazione trovera', diversi anni piu' tardi (1923), una brillante conferma nei risultati di **Compton** sulla diffusione (scattering) di raggi X da elettroni liberi, che, se trattata come un problema d'urto tra particelle, prevede che la radiazione diffusa ad angoli diversi da zero abbia frequenza piu' bassa di quella incidente (scattering anelastico); in effetti (vedi *XXXX*) se il fotone deve cambiare direzione dovra' cedere, per la conservazione (vettoriale) della quantita' di moto, quantita' di moto all'elettrone che acquistera' quindi anche energia cinetica costringendo, per la conservazione dell'energia, il fotone a perderla. Si noti che nella trattazione classica dello scattering, l'elettrodinamica prevede che la radiazione diffusa abbia la stessa frequenza di quella incidente (scattering elastico)!

Nello stesso periodo Einstein sfruttera' l'ipotesi di Planck, in un contesto completamente diverso, per spiegare anche l'andamento a zero, al diminuire della temperatura, del **calore specifico dei solidi**. Se infatti assumiamo che gli atomi di un cristallo oscillino intorno alle loro posizioni di equilibrio come oscillatori armonici indipendenti di frequenza ν_0 (solido di Einstein) la loro

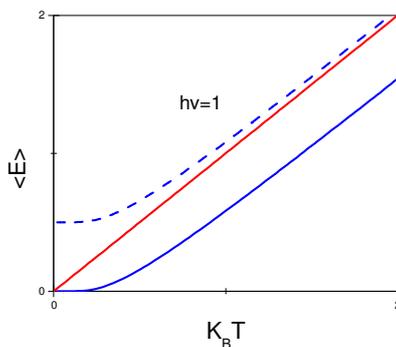
energia media sara' in accordo con la derivazione Planck (eq. 3) da

$$\langle w_\nu \rangle = \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{K_B T}\right) - 1}.$$

la cui derivata rispetto a T sara' costante ad alta temperatura, riproducendo cosi' la legge di Dulong e Petit mentre andra' a zero al tendere di T a zero (vedi XXX).



L'energia media in unita' $K_B T$ di un oscillatore alla temperatura T al variare della frequenza ridotta $\frac{h\nu}{K_B T}$. La retta orizzontale rossa e' il limite classico, la linea verde in basso il modello di Wien e la linea blu che li raccorda e' il risultato di Planck. Nel pannello di destra la scala delle frequenze e' logaritmica per meglio vedere il raccordo operato dalla formula di Planck



Andamento al variare di T dell'energia media di un oscillatore classico (rosso) e quantizzato (blu) assumendo $E_n = nh\nu$. Tratteggiato in blu il risultato esatto della meccanica quantistica ottenuto assumendo $E_n = (n + 1/2)h\nu$ che include l'energia di punto zero.

1.3 Bohr e la quantizzazione del movimento

Il modello di Bohr per l'elettrone atomico (1913) costituisce il primo passo verso l'introduzione del concetto di quantizzazione (e quindi della costante h) nella descrizione del movimento stesso e apre le porte alla necessita' di rivoluzionare la meccanica classica quando questa deve descrivere il mondo microscopico.

L'idea rivoluzionaria di Bohr (vedi XXX) e' che gli spettri della radiazione emessa dagli atomi sono costituiti da serie di righe con determinate frequenze caratteristiche non perche' i loro elettroni stiano oscillando a quelle frequenze, come avrebbe voluto l'elettrodinamica classica, ma perche' (postulato di Bohr) stanno saltando da uno **stato stazionario** di energia definita E_m ad un altro di energia inferiore E_n . Poiche' seguendo Einstein il fotone emesso ha energia $h\nu = \hbar\omega$ l'elettrone deve aver compiuto una transizione tra due stati tali che

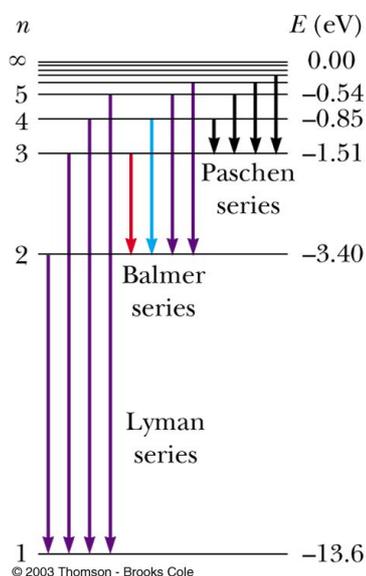
$$E_m - E_n = \hbar\omega \quad (9)$$

una relazione che obbedisce al **principio di combinazione**

$$\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n.$$

Il confronto con le serie spettrali dell'atomo di idrogeno nella formulazione di Rydberg (vedi XXX) fornisce immediatamente un'espressione per la quantizzazione delle energie degli stati stazionari ovvero

$$E_n = -hcR\frac{1}{n^2}. \quad (10)$$



Le serie spettrali nell'interpretazione di Bohr

Inoltre, assumendo che gli elettroni si muovano classicamente su orbite circolari, si ottengono espressioni per la quantizzazione di tutte le altre caratteristiche cinematiche (vedi XXX), il raggio, la velocità e il modulo del momento angolare:

$$\begin{cases} r_n = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2hcR} n^2 \\ v_n = \sqrt{\frac{2hcR}{m}} \frac{1}{n} \\ L_n = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} e^2 \sqrt{\frac{m}{2hcR}} n \end{cases} \quad (11)$$

Tutte come si vede dipendono dal valore di R oltre che dalle caratteristiche del modello meccanico classico (carica e e massa m dell'elettrone, costante di forza elettrostatica $(4\pi\epsilon_0)^{-1}$).

2 Verso una vera e propria teoria quantistica

2.1 Il principio di corrispondenza

Il modello di Bohr a questo stadio è però poco più che uno schema mentale, anche abbastanza difficile da accettare per i fisici dell'epoca, non una teoria fisica dell'atomo. Inoltre il valore di R è un dato sperimentale di cui non si conosce l'origine. Proprio nel tentativo di trovare un'espressione per R in termini delle caratteristiche del modello meccanico, Bohr introdusse il cosiddetto **principio di corrispondenza** che costituirà il primo strumento teorico della nuova fisica quantistica. Il principio afferma che quando un sistema diventa macroscopico (cosa che avviene sicuramente per $n \rightarrow \infty$) la descrizione quantistica (in cui la frequenza emessa è data dalla differenza di energia tra stati adiacenti) e quella classica (in cui la frequenza emessa è determinata dalla frequenza caratteristica ν_{Cl} del moto dell'elettrone) devono coincidere; in formula

$$\lim_{n \rightarrow \infty} (E_{n+1} - E_n) = h\nu_{Cl}. \quad (12)$$

Il principio consente tra l'altro di ricavare nella forma

$$E_n = E_0 n^\alpha$$

le regole di quantizzazione dell'energia per sistemi meccanici con **moto periodico**. Infatti se la relazione tra il periodo del moto T_{Cl} e l'energia E è del tipo

$$\nu_{Cl} = \frac{1}{T_{Cl}} = AE^\beta,$$

l'algebra elementare fornisce

$$\begin{cases} \alpha = \frac{1}{1-\beta} \\ E_0 = [hA(1-\beta)]^{\frac{1}{1-\beta}} \end{cases}$$

Ad esempio, applicando al moto orbitale dell'elettrone dell'atomo di idrogeno per il quale

$$\nu_{Cl} = \frac{4\epsilon_0}{e^2} \sqrt{\frac{2}{m}} |E|^{\frac{3}{2}} \quad (13)$$

si ottiene immediatamente

$$\begin{cases} \alpha = -2 \\ |E_0| = \frac{me^4}{8h^2\epsilon_0^2} \end{cases}$$

(E_0 dovrà essere negativo trattandosi di stati legati), da cui evidentemente

$$R_{Bohr} = \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{2\pi^2 me^4}{ch^3}$$

Questo risultato fece crescere molto la credibilità delle ipotesi di Bohr perché consentiva di predire con estrema accuratezza le serie spettrali degli atomi idrogenoidi (vedi XXX), e in particolare quelli dell'elio ionizzato due volte, semplicemente tenendo conto che la massa che compare nel problema, e quindi nella costante di Rydberg, non è la massa dell'elettrone ma la massa ridotta della coppia elettrone-nucleo (vedi XXX).

Un'altro notevole conseguenza dell'applicazione del principio di corrispondenza all'atomo di idrogeno è che, con questa espressione per R , la quantizzazione del momento angolare può essere riscritta in modo estremamente semplice risultando

$$L_n = n \frac{h}{2\pi}$$

un risultato indipendente da tutti i parametri fisici del modello!

Vale la pena notare che il procedimento appena illustrato può essere applicato anche ad altri sistemi meccanici semplici quali (vedi XXX)

- Oscillatore armonico
- Particella in una buca a pareti infinite
- Rotatore rigido
- Per il generico moto in una dimensione per il quale

$$T = 2 \int_{t_1}^{t_2} dt = 2 \int_{t_1}^{t_2} \frac{dx}{v} = 2 \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{\sqrt{2 \frac{E-V(x)}{m}}}$$

dove x_1 e x_2 sono gli estremi del moto periodico nei quali l'energia cinetica è nulla.

Sebbene le regole di quantizzazione così ottenute saranno valide, in linea di principio, solo per valori di n elevati, in diversi casi si ottengono le soluzioni esatte della meccanica quantistica.

2.2 La formulazione di Sommerfeld-Wilson

Il principio di corrispondenza subì una prima generalizzazione, dovuta a Wilson e Sommerfeld, che prevede che, in presenza di un moto classico periodico, per

ogni coppia di variabile coniugate p_i e q_i , una relazione di quantizzazione per le singole azioni S_i nella forma

$$S_i = \oint p_i dq_i = nh \quad \text{con} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

E' facile convincersi che per l'elettrone su un'orbita circolare questa condizione fornisce la regola di quantizzazione del momento angolare

$$\oint p_i dq_i = mv \oint ds = 2\pi L = nh$$

con tutte le sue conseguenze, e che per un oscillatore armonico di frequenza ω_0 e ampiezza A

$$\oint pdq = m\omega_0 A^2 \pi = 2\pi E \frac{1}{\omega_0} = nh.$$

La nuova formulazione offriva la possibilita' di trattare anche orbite ellittiche e grazie ad essa si comincio' ad interpretare con un certo successo anche gli spettri di atomi con piu' di un elettrone. Tuttavia piu' si andava avanti piu' si dovettero aggiungere, per giustificare l'assenza negli spettri di molte righe previste dal modello, innumerevoli regole e regolette (le cosiddette **regole di selezione**), non sempre tra loro consistenti, e la situazione divenne rapidamente piuttosto caotica.

2.3 La meccanica matriciale

Heisenberg fu il primo a convincersi che per uscire fuori dal pantano bisognava formulare una teoria che non facesse piu' riferimento ai concetti classici di posizione, velocita' e traiettoria della particella (che non erano comunque in pratica misurabili) ma che trattasse le sole grandezze effettivamente misurabili. Nel caso dell'atomo queste erano sostanzialmente due: le **frequenze** delle righe di emissione (legate a differenze tra due livelli energetici) e l'**intensita'** delle stesse.

Il programma di Heisenberg si basava quindi sui seguenti punti fondamentali:

1. Posizione e velocita' di un elettrone atomico non sono osservabili; infatti i postulati di Bohr (eq. 9) fanno riferimento a **stati stazionari** e non esplicitamente al **moto orbitale**. Le variabili classiche andranno quindi *reinterpretate* tenendo pero' sempre presente il principio di corrispondenza.
2. Una volta reinterpretate, la forma delle relazioni che lega le variabili dinamiche dovranno restare quelle della fisica classica.

Il titolo del lavoro del 1925 recitera' appunto "Una reinterpretazione teorica quantistica delle relazioni cinematiche e meccaniche"

Se si tiene per buona l'ipotesi originaria di Bohr sull'origine delle righe spettrali (eq. 9), si vede subito che sia le **frequenze** che le **intensita'** (le uniche vere "osservabili") sono caratterizzate da **due indici** che individuano lo stato di

partenza e quello di arrivo della trasizione; queste costituiscono cioe' una tabella (quadrata) di numeri. Hesenberg cerco' percio' un modo per rappresentare tutte le grandezze fisiche, (posizione, quantita' di moto, acellerazione etc..) mediante tabelle di numeri. Appoggiandosi al **principio di corrispondenza** e ad alcune regole certe che riguardavano le frequenze e le intensita' delle righe, riusci' a trovare:

- le regole con cui formare i **prodotti di piu' variabili**
- le equazioni che ne governavano **l'evoluzione temporale**,

Si imbatte' cosi', suo malgrado, in equazioni che riguardavano delle **matrici**. I fisici dell'epoca non avevano grande familiarita' con l'algebra delle matrici e la strada intrapresa da Hesenberg fu irta di difficolta'; infatti non fu semplicissimo riottenere, seguendo questa strada, la semplice quantizzazione delle energie dell'atomo di idrogeno proposta da Bohr che era diventato il, banco di prova delle teorie quantistiche (fu Pauli a riuscirci nel 1926).

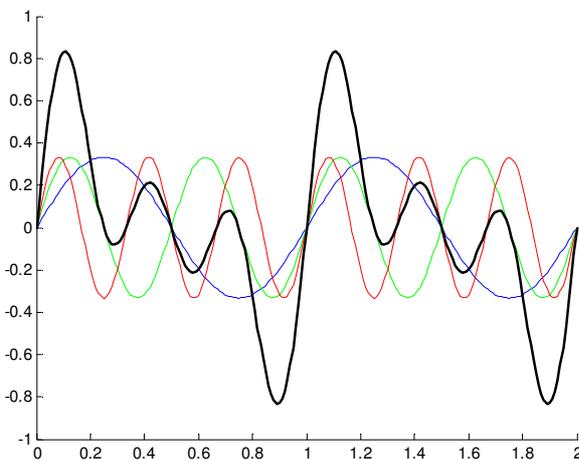
Il ragionamento di Heisenberg fu sostanzialmente il seguente.

Classicamente un qualsiasi moto di periodo T puo' essere ottenuto sovrapponendo un numero arbitrariamente grande di oscillazioni armoniche aventi frequenze date da

$$\omega_m = m \frac{2\pi}{T} = m\omega \quad \text{con } m = 1, 2, 3, \dots$$

ii cosiddetti *overtone*s. Nella figura sottostante mostriamo, a titolo di esempio, un moto ottenuto sommando, con pesi A_m uguali (pari a $1/3$), tre oscillazioni di frequenza $\omega, 2\omega, 3\omega$ ottenendo

$$x(t) = A_1 \sin(\omega t) + A_2 \sin(2\omega t) + A_3 \sin(3\omega t)$$



E' evidente che, una volta stabilito il periodo T (o la frequenza **fondamentale** $\omega = \frac{2\pi}{T}$), il moto sara' completamente descritto dai coefficienti A_m e dalle

frequenze corrispondenti ω_m . Questa e' la base dell'analisi di Fourier di un segnale periodico che, nella forma analitica piu' generale, fornisce

$$x(t) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} A_m \exp(im\omega t).$$

In base all'elettromagnetismo classico, un elettrone animato di moto periodico del tipo illustrato in figura, emetterebbe radiazione elettromagnetica alle tre frequenze $\omega, 2\omega, 3\omega$ con intensita' date da

$$I_m \propto (\omega_m)^4 |A_m|^2$$

Nel mondo quantistico invece (come risulta dagli esperimenti), le frequenze emesse **non sono multipli della frequenza fondamentale** ω ma sono caratterizzate da **due indici**, dovendo essere, in accordo col principio di combinazione di Bohr,

$$\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n \quad (14)$$

Generalizzando il principio di corrispondenza nella forma

$$\omega_{mn} \rightarrow (m - n)\omega_{Cl} \quad \text{per } m, n \rightarrow \infty$$

l'idea fondamentale da cui parte Heisenberg e che, le frequenze ω_{mn} devono essere l'analogo degli *overtones* previsti della fisica classica e che quindi le intensita' nel caso quantistico dovranno essere scritte come

$$I_{mn} \propto (\omega_{mn})^4 |A_{mn}|^2.$$

A questo punto Heisenberg compie il "**salto magico**" affermando che, pur non potendo esserci un modo non ambiguo per ricostruire la posizione istantanea $x(t)$ usando dei coefficienti A_{mn} dotati di due indici, l'insieme dei coefficienti A_{mn} associati alle frequenze ω_{mn} nella forma

$$A_{mn} \exp(i\omega_{mn}t) \quad \text{con } m, n = 1, 2, \dots$$

suggerita dall'analisi di Fourier, devono rappresentare l'analogo della variabile $x(t)$ nella nuova meccanica; lo stesso dovra' accadere per tutte le grandezza fisiche.

Resta ancora da stabilire come si debba operare con queste nuove entita' per poter costruire le relazioni, analoghe a quelle previste dalla fisica classica. Queste relazioni sono indispensabili se vogliamo ricavare le equazione che descrivono l'evoluzione temporale delle variabili. Ad esempio se conosco l'insieme di numeri A_{mn} che dovra' rappresentare la $x(t)$, come posso costruire l'insieme di numeri B_{mn} che dovra' rappresentare ad esempio $x^2(t)$??

Classicamente e' facile (facile con gli esponenziali complessi....un po' meno con i seni e coseni!) vedere che i coefficienti B_m di uno sviluppo di $x^2(t)$ sono dati, in termini dei coefficienti A_m , da

$$B_m = \sum_n A_n A_{m-n}.$$

Ma qui viene la prima sorpresa, infatti per i coefficienti a due indici Heisenberg afferma che la combinazione dovrà essere fatta in modo che venga rispettata la condizione richiesta dal principio di combinazione di Bohr

$$\omega_{mn} + \omega_{nl} = \omega_{ml}$$

e la cosa lo porta ad affermare che "*quasi per necessita*" dovrà essere

$$B_{ml} = \sum_n A_{mn} A_{nl}.$$

Heisenberg non se ne accorge (se ne accorgerà Born poco dopo!), ma quello che ha trovato non è altro che il prodotto righe per colonne di due matrici! Si accorge però che, generalizzando la regola appena trovata al prodotto di due grandezze diverse, si può incorrere in una fastidiosa difficoltà: il prodotto di due grandezze può dipendere dall'ordine con cui viene fatto il prodotto, in altre parole, non gode necessariamente della proprietà commutativa! Infatti in tempi brevissimi (1926) Born e Jordan calcoleranno, usando la regola di Heisenberg, che per il prodotto tra posizione x e quantità di moto p si ottiene

$$[p, x] = px - xp = i\hbar.$$

Si noti come in questa espressione la costante di Planck quantifichi direttamente le differenze dal comportamento classico che prevederebbe $[p, x] = 0$.

Quando verranno stabiliti i postulati della nuova meccanica, questo singolare comportamento sarà alla base del **principio di indeterminazione**, ovvero del fatto che il prodotto delle incertezze di due grandezze che non commutano (incertezze quantificate dalle loro varianze $\sigma_a^2 = \langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2$), è sempre maggiore di una quantità definita positiva; nel caso particolare esaminato poc'anzi si ottiene

$$\sigma_p^2 \sigma_x^2 \geq \left(\frac{\hbar}{2}\right)^2.$$

A completamento della teoria, Heisenberg **postula** che le relazioni classiche continuino a valere per le grandezze quantistiche, intese ciascuna come l'insieme delle "**ampiezze quantiche**"

$$A_{mn} \exp(i\omega_{mnt}) \quad \text{con } m, n = 1, 2, \dots$$

e che in particolare le equazioni classiche

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = \frac{p}{m} \\ \frac{dp}{dt} = f \end{cases}$$

varranno anche per le entità quantistiche.

Derivando le ampiezze quantiche esplicitamente e sfruttando la relazione di Bohr si ottengono le seguenti equazioni

$$\begin{cases} \dot{x}_{mn} = i \frac{E_m - E_n}{\hbar} x_{mn} \exp(i\omega_{mnt}) \\ \dot{p}_{mn} = i \frac{E_m - E_n}{\hbar} p_{mn} \exp(i\omega_{mnt}) \end{cases}$$

che introducendo la matrice diagonale E di elementi $E_{mn} = E_m \delta_{mn}$ possono essere riscritte in forma matriciale

$$i\hbar\dot{x} = xE - Ex = [x, E] \quad \text{e} \quad i\hbar\dot{p} = pE - Ep = [p, E].$$

introducendo i commutatori

Infine Heisenberg identifica la matrice E con l'espressione che definisce l'Hamiltoniano **non relativistico**, ovvero

$$E \equiv H = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

e ottiene (sfruttando l'identita' di Jacobi) l'equazione del moto per una qualsiasi variabile M , funzione polinomiale di x e p , nella forma

$$i\hbar\dot{M} = MH - HM = [M, H]$$

In particolare

$$i\hbar\dot{H} = [H, H] = 0$$

che esprime la conservazione quantistica dell'energia e giustifica l'aver posto $E = H$.

Con questo schema e' stata costruita la prima formulazione auto consistente della meccanica quantistica basata sui seguenti postulati:

- Le grandezze fisiche sono rappresentate da matrici (che possono essere anche infinito dimensionali) i cui elementi, generalmente complessi, dipendono dalla scelta degli **stati** n ed m usati per definirli. Ad esempio le frequenze e le intensita' delle righe spettrali sono legate ad elementi di matrice di opportune grandezze fisiche quando si scelgono come stati n ed m gli stati stazionari dell'elettrone atomico.
- In generale **lo stato** di un sistema puo' sempre essere pensato come una **sovrapposizione** di stati n_i caratterizzati dal valore g_i di una o piu' grandezze fisiche.
- Le grandezze fisiche non hanno un valore definito finche' non vengono misurate. Se lo stato e' uno stato di sovrapposizione, la misura della grandezza g fornira' uno qualunque dei valori g_i con una probabilita' che dipendera' dal **peso** che lo stato i^{esimo} ha nella sovrapposizione. Dopo la misura il sistema non e' piu' in una sovrapposizione di stati ma si trovera' nello stato definito dal risultato della misura stessa!
- Gli stati stazionari sono quelli in cui l'energia assume valori ben definiti, ovvero quelli che rendono la matrice H diagonale
- Le matrici che rappresentano alcune coppie di grandezze (posizione x e quantita' di moto p , tempo t ed energia E) non commutano, questo significa che ad uno stato non potra' mai corrispondere un valore definito per

entrambe. Se conosco esattamente la posizione perdo qualsiasi possibilita' di conoscere la quantita' di moto e quindi la velocita'. Le incertezze su queste grandezze sono vincolate al principio di indeterminazione, ovvero

$$\Delta x \Delta p \lesssim \frac{\hbar}{2}$$

La teoria non consente quindi, in generale, di fare predizioni deterministiche su nessun osservabile del sistema, e' solo in grado di calcolare le probabilita' del risultato di un dato esperimento, ad esempio la probabilita' di trovare una particella in un dato posto ad un certo istante. Queste probabilita' sono determinate dal modulo quadro di opportuni elementi di matrice.

3 Onde o particelle?

Parallelamente alla scoperta della quantizzazione e alla possibilita' di formulare una teoria fisica, completamente avulsa dalla descrizione cinematica del moto, ma che si dimostrava in grado di prevedere, al meno statisticamente, i risultati delle misure, andava emergendo non solo l'idea che le onde elettromagnetiche potevano comportarsi come particelle (i fotoni) ma anche l'idea che le particelle microscopiche dotate di massa, quali ad esempio gli elettroni, potevano comportarsi come onde.

Il suggerimento venne da De Broglie che nel 1924 ipotizzo' che una particella in moto dotata di una quantita' di moto p si porta appresso un "**onda pilota**" che si propaga con una lunghezza d'onda data da

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

e con una frequenza ν tale che

$$\lambda \nu = \frac{\omega}{k} = \frac{e}{p} = \frac{\gamma m c^2}{\gamma m v} = \frac{c^2}{v} > c.$$

Cosa rappresentasse l'ampiezza dell'onda non era assolutamente chiaro anche se era chiaramente un grandezza non direttamente misurabile visto che la propagazione di questa onda doveva avvenire a velocita' maggiore di quella della luce!

Tuttavia nulla escludeva che si sarebbero potuti vedere fenomeni interferenziali associati alla propagazione di un fascio di elettroni. Questi fenomeni furono in effetti osservati per la prima volta da Davisson e Germer nel 1927 e correttamente interpretati usando la formula di De Broglie.

Maturo' quindi nei fisici il concetto di dualismo onda-particella che coinvolgeva tanto la radiazione elettromagnetica quanto le particelle microscopiche: quando si deve descrivere il mondo microscopico, il concetto classico di "particella" o di "onda" non sono in grado di descrivere completamente il comportamento ne' della radiazione elettromagnetica ne' degli elettroni. Come scrisse Einstein parlando dei fotoni *"It seems as though we must use sometimes the*

one theory and sometimes the other, while at times we may use either. We are faced with a new kind of difficulty. We have two contradictory pictures of reality; separately neither of them fully explains the phenomena of light, but together they do". Questo e' uno degli aspetti del **principio di complementarita'**, enunciato per la prima volta da Bohr, che riteneva la rinuncia alla relazione causa-effetto, o complementarita', della descrizione spazio-temporale un ingrediente essenziale della meccanica quantistica.

I cosiddetti **principi quantici**

$$\begin{cases} E = h\nu \\ p = \frac{h}{\lambda} \end{cases}$$

esprimono quantitativamente il principio di complementarita' poiche' legano le grandezze λ e ν , caratteristiche della descrizione ondosa, con le grandezze E e p , caratteristiche della descrizione particellare.

3.1 L'equazione di Schroedinger

A cavallo tra il 1925-26 Schroedinger riusci' a trovare l'equazione cui avrebbe dovuto obbedire un'onda per essere compatibile con i principi quantici. Si tratta di un **equazione differenziale alle derivate parziali** che non intendiamo descrivere in dettaglio; tuttavia possiamo pero' descrivere il percorso che ha condotto alla sua formulazione e illustrarne le principali implicazioni, alcune delle quali piuttosto sorprendenti.

Visto che il comportamento duale e' una caratteristica sia della **luce** che degli **elettroni** Schroedinger parti' dalla ben nota equazione delle onde elettromagnetiche (in una dimensione)

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0$$

che e' soddisfatta dall'onda

$$E(x, t) = E_0 \exp(ikx - \omega t)$$

Questa fornisce la relazione di dispersione

$$-\left(k^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\right) E_0 \exp(ikx - \omega t) = 0 \rightarrow \omega = ck.$$

Se vogliamo descrivere un fotone, possiamo rileggere questi risultati usando le relazioni "quantiche" per il fotone

$$\begin{cases} \varepsilon = cp = \hbar\omega \\ p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k \end{cases}$$

mediante le quali la soluzione puo' essere scritta come

$$E(x, t) = E_0 \exp\left[\frac{i}{\hbar}(px - \varepsilon t)\right]$$

e la relazione di dispersione diventa

$$\varepsilon^2 = c^2 p^2.$$

Questa non e' altro che la relazione generale (relativistica) energia impulso

$$\varepsilon^2 = m^2 c^4 + c^2 p^2$$

scritta per una particella a massa zero, come appunto e' il fotone.

Ispirato dall'idea di De Broglie, Schroedinger tento' di generalizzare l'equazione delle onde per descrivere un'onda di De Broglie per una particella libera dotata di massa

$$\Psi(x, t) = \Psi_0 \exp \left[\frac{i}{\hbar} (px - \varepsilon t) \right]$$

in modo che la relazione di dispersione riproducesse la relazione energia impulso ossia:

$$-\frac{1}{\hbar^2} \left(p^2 - \frac{\varepsilon^2}{c^2} + m^2 c^2 \right) \Psi_0 \exp \left[\frac{i}{\hbar} (px - \varepsilon t) \right] = 0$$

Il risultato ovviamente si puo' ottenere semplicemente assumendo

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} - \frac{m^2 c^2}{\hbar^2} \Psi = 0.$$

Questa equazione e' oggi nota col nome di equazione di di **Klein Gordon**, ma quando Schroedinger tento' di applicarla all'elettrone dell'atomo di idrogeno non riusci' a ottenere i risultati del modello di Bohr-Sommerfeld. Cerco' allora di trovare una forma approssimata dell'equazione che valesse nel **limite non relativistico** $p^2 \ll m^2 c^2$ in cui

$$\varepsilon = \sqrt{m^2 c^4 + c^2 p^2} \simeq mc^2 + \frac{p^2}{2m}$$

In questo limite la soluzione cercata per l'onda potra' essere scritta come

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= \psi_0 \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(px - mc^2 t - \frac{p^2}{2m} t \right) \right] = \chi(t) \varphi(x, t) \\ \text{dove} \quad \begin{cases} \chi(t) = \exp \left(-\frac{imc^2}{\hbar} t \right) \\ \varphi(x, t) = \psi_0 \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(px - \frac{p^2}{2m} t \right) \right] \end{cases} \end{aligned}$$

Essendo $p^2 \ll m^2 c^2$ la funzione $\chi(t)$ e' rapidamente oscillante, per cui derivando due volte rispetto al tempo potremo approssimare

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(x, t) = \varphi \ddot{\chi} + 2\dot{\psi} \dot{\chi} + \chi \ddot{\varphi} \simeq \varphi \ddot{\chi} + 2\dot{\psi} \dot{\chi}$$

o, esplicitando le derivate

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(x, t) \simeq \frac{m^2 c^4}{\hbar^2} \exp \left(-\frac{imc^2}{\hbar} t \right) \varphi(x, t) - \frac{2imc^2}{\hbar} \exp \left(-\frac{imc^2}{\hbar} t \right) \frac{\partial}{\partial t} \varphi(x, t)$$

che sostituita nell'equazione di Klein Gordon fornisce per la $\varphi(x, t)$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{2im}{\hbar} \frac{\partial}{\partial t} \right] \varphi(x, t) = 0$$

che e' l'equazione di Schroedinger per particelle libere piu' spesso scritta nella forma equivalente

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(x, t).$$

Ovviamente la $\varphi(x, t)$ differisce dalla $\psi(x, t)$, che e' piu' direttamente identificabile con l'onda pilota di De Broglie, per un fattore di fase $\exp\left(-\frac{imc^2}{\hbar}t\right)$ rapidamente oscillante nel tempo. Questo, come vedremo, sara' totalmente irrilevante per l'interpretazione fisica, determina solo la velocita' di fase dell'onda data, come gia' sappiamo, da

$$\lambda\nu = \frac{\omega}{k} = \frac{\epsilon}{p} = \frac{\gamma mc^2}{\gamma mv} = \frac{c^2}{v} > c.$$

Questa equazione viene poi generalizzata in presenza di un campo di **energia potenziale** $V(x)$ definito

$$V(x) = \epsilon - \frac{p^2}{2m}$$

per ottenere l'equazione completa (non relativistica) nota come **equazione di Schroedinger** (questo passaggio andrebbe in realta' giustificato e non e' cosi' banale come sembra)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) - i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \varphi(x, t) = 0.$$

L'operatore differenziale $i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ applicato alla funzione d'onda della particella libere fornisce

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \varphi(x, t) = p\varphi(x, t)$$

e viene quindi identificato con la quantita' di moto, mentre l'operatore $i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ essendo

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(x, t) = \epsilon\varphi(x, t)$$

verra' identificato con l'energia. Infine l'operatore

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) = \frac{p^2}{2m} + V(x)$$

puo' essere identificando con l'Hamiltoniana del sistema (di fatto l'energia scritta intermini di p e x).

3.1.1 Gli stati stazionari e gli autovalori dell'energia

Per capire come questo schema descrittivo puo' dare luogo ai fenomeni di **quantizzazione dell'energia** (ma non solo dell'energia!) possiamo notare che la forma

$$\varphi(x, t) = \varphi(x) \exp(-iat)$$

con a costante e' sicuramente una soluzione dell'equazione per la quale $|\psi(x, t)|^2$ e' costante nel tempo (**stati stazionari**) ed essendo

$$\frac{\partial}{\partial t} \varphi(x, t) = -ia\varphi(x, t)$$

e' evidente che dovra' essere

$$a = \frac{\varepsilon}{\hbar}.$$

Questi stati saranno delle soluzioni con energia ε definita e costante. L'equazione di Schroedinger per queste particolari **soluzioni stazionarie** si riduce dunque a un'equazione per la sola parte spaziale $\varphi(x)$ che avra' la forma

$$H\varphi(x, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{dx^2} + V(x) \right] \varphi(x) = \varepsilon\varphi(x)$$

Questa equazione, una volta specificate le condizioni al contorno, potra' ammettere soluzioni solo per **particolari valori del parametro** ε . Questi valori particolari sono detti **autovalori dell'operatore differenziale** H e potranno essere sia un insieme discreto che continuo; le corrispondenti soluzioni (stazionarie) per la $\varphi(x)$ sono dette **autofunzioni**.

Il calcolo delle possibili autofunzioni $\varphi_n(x)$ e degli autovalori ε_n costituisce spesso il problema da risolvere in meccanica quantistica.

3.2 L'interpretazione di Copenhagen e i postulati della meccanica ondulatoria

Restava pero' ancora da capire la **natura** stessa della funzione d'onda. Inizialmente Schrodinger tento di interpretarne il modulo quadro in termini di **densita' spaziale di carica elettronica** ma senza successo. Pochi giorni dopo la pubblicazione del suo ultimo lavoro pero' Born (dicembre 1926) propose l'interpretazione, nota come **interpretazione di Copenhagen**, secondo la quale la funzione d'onda e' un **ampiezza di probabilita'** il cui modulo quadro fornisce la probabilita' di trovare la particella in x all'istante t , l'interpretazione che ancora oggi usiamo. Schrodinger - come pure Einstein - si oppose sempre a questa interpretazione probabilistica! Se la meccanica quantistica sia o meno una teoria "completa" o se gli aspetti probabilistici riflettono una nostra incompleta conoscenza delle variabili in gioco e' ancora un problema dibattuto tra i fisici, anche se recenti esperimenti (dal 1980 ad oggi) sembrano dare ragione alla natura intinsecamente probabilistica dei fenomeni microscopici cosi' come emerge dall'interpretazione di Copenhagen e non come emergerebbe da una qualsiasi teoria che preveda "variabili nascoste".

Possiamo a questo punto rivedere i **postulati** della meccanica quantistica nella formulazione ondulatoria:

- Una particella quantistica (con un solo grado di liberta') e' descritta **completamente** dalla sua funzione d'onda complessa $\varphi(\mathbf{r}, t)$ soluzione dell'equazione Schroedinger. La $\varphi(\mathbf{r}, t)$ deve essere continua, differenziabile e con derivata continua e deve **annullarsi all'infinito** (deve essere normalizzabile)
- $|\varphi(\mathbf{r}, t)|^2$ rappresenta la densita' di probabilita di trovare la particella in (\mathbf{r}, t)
- Le variabile dinamiche (funzioni di \mathbf{r} e \mathbf{p}) ξ vengono sostituite dai corrispondenti **operatori differenziali** $\hat{\xi}$ che operano sulla funzione d'onda.
- Il valore aspettato di una variabile dinamica ξ e' dato da

$$\langle \xi \rangle = \int \varphi(\mathbf{r}, t) \hat{\xi} \varphi^*(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}$$

Possiamo inoltre notare alcune **caratteristiche generali** di queste soluzioni che hanno profonde conseguenze in meccanica quantistica:

- L'equazione di Schroedinger e' lineare. Qualsiasi combinazione lineare di soluzioni e' ancora soluzione (e' quindi compatibile con il principio di sovrapposizione).
- L'equazione ammette soluzioni complesse. La funzione d'onda deve in generale essere complessa. Tenete presente che, anche se saranno i moduli quadri delle funzioni d'onda ad essere interpretabili fisicamente, le fasi svolgeranno un ruolo essenziale quando si sommano due soluzioni!
- In presenza di un potenziale confinante a barriere finite, nulla impedisce alla funzione d'onda di essere diversa da zero in tutto lo spazio e quindi anche **fuori della zona di confinamento** anche se l'energia totale e' inferiore alla barriera di potenziale (effetto tunnel).
- Il principio di indeterminazione e' contenuto nella meccanica ondulatoria; una particella di quantita' di moto p definita ($\Delta p = 0$) sara' descritta da un'onda piana che, essendo totalmente delocalizzata, fornira' una indeterminazione totale sulla x (ovvero $\Delta x \rightarrow \infty$). Per localizzare l'onda devo sommare onde di diversa lunghezza d'onda (quantita' di moto) ne consegue un'indeterminazione finita Δp . Le due indeterminazioni sono legate dalla relazione di Fourier per un pacchetto gaussiano

$$\sigma_k^2 = \frac{1}{4\sigma_x^2}$$

da cui discende

$$\Delta x \Delta p = \frac{\hbar}{2}.$$

3.2.1 Analogia con altre onde

E' interessante vedere alcune analogie **con l'equazione delle onde** (sonore o luminose che siano).

- Anche l'equazione delle onde e' un'equazione alle derivate parziali che in una dimensione e' data da

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}g(x, t) - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}g(x, t) = 0$$

dove v e' la velocita' di propagazione dell'onda.

- Anche questa equazione ammette delle soluzioni particolari (si chiamano in genere modi normali) per le quali

$$g(x, t) = f(x) \exp(iat)$$

dove $f(x)$ dovra' obbedire l'equazione (nota come equazione di Helmholtz)

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}f(x) = \frac{a^2}{c^2}f(x)$$

- Definite le condizioni al contorno, anche questa e' un'**equazione agli autovalori** nel senso che non per tutti i valori di a si riesce a trovare una soluzione.