



Università degli Studi di Messina
Facoltà di Scienze MM.FF.NN.
Corso di Laurea in Matematica

MODELLI MATEMATICI PER
FENOMENI QUANTISTICI

Tesi di Laurea di:
FRANCESCO PASTONE

Relatore:
Ch.ma Prof.ssa L. RESTUCCIA

Anno Accademico 2002 -2003

INTRODUZIONE

Questa tesi è dedicata allo studio di modelli matematici per fenomeni quantistici.

Il capitolo I è dedicato ad una introduzione storica sulla Meccanica Quantistica, e ci si è soffermati sulle sue origini matematiche e fisiche, evidenziando il fatto che storicamente essa è nata dal fallimento della teoria classica nell'interpretare alcuni fenomeni fisici. Questi fenomeni, in ordine cronologico sono lo spettro del corpo nero, l'effetto fotoelettrico, l'effetto Compton e lo spettro di emissione ed assorbimento degli atomi. Infine è stata discussa l'analogia tra l'equazione "dell'iconale e l'equazione di Hamilton" che evidenzia gli aspetti ondulatori della materia e interpreta la meccanica classica come il limite di una meccanica ondulatoria delle particelle.

Nel capitolo II si sono studiati gli aspetti ondulatori della materia. In particolare si è discusso il modello ondulatorio di De Broglie e si sono introdotti i principi di sovrapposizione e di complementarità.

Il capitolo III, è dedicato alla trattazione del principio d'indeterminazione, introducendo la definizione di variabile dinamica e delle varie forme assunte dal principio di Heisenberg.

Nel capitolo IV è stata esposta la teoria fenomenologica di Schrödinger, e si è visto in termini dell'onda associata alle particelle materiali, il moto di un sistema quantistico in uno spazio detto "delle configurazioni". Sono state date le definizioni di pacchetti d'onde e velocità di gruppo ed è stata definita la funzione d'onda come la densità di probabilità di localizzare la particella all'interno di un

unità di volume. Si è quindi ricavata e discussa l'equazione differenziale cui soddisfa la funzione d'onda .

Nel capitolo V , è stato studiato l'ambiente matematico ,detto "spazio delle configurazioni", in cui si sviluppa il modello di Schrödinger . E' stato dimostrato che lo spazio suddetto è lo Spazio Matematico di Hilbert e sono state date le definizioni formali degli strumenti matematici detti "operatori" che vengono usati per lo studio dei sistemi quantistici .

Nel capitolo VI è stata trattata l'applicazione del modello di Schrödinger nel caso in cui i sistemi quantistici siano soggetti a forze non conservative e che abbiano degli stati energetici "non stazionari" . Per la soluzione di questo problema , è stata data la definizione di rappresentazione di Schrödinger, la definizione di operatore di traslazione , e si è mostrato come applicarlo nella dinamica dei sistemi atomici .Infine è stata riportata l'equazione del moto secondo Schrödinger di una particella elementare .

Nel capitolo VII , sono state presentate alcune applicazioni fisiche della teoria, quali il problema del gradino di potenziale e l'oscillatore armonico .

Nelle Appendici si è discusso il fenomeno degli spettri di emissione ed assorbimento degli atomi prendendo come esempio l'atomo di Litio .

In particolare è stata illustrata la rappresentazione delle variabili quantistiche nella formulazione di Dirac , e ci si è soffermati sul modo di esprimere le proprietà dello Spazio di Hilbert con la notazione ad elementi matriciali (bra – ket) .

Infine nell'Appendice A sono state incluse delle note storiche; nell'Appendice B sono stati richiamati dei concetti di Teoria della Probabilità; nell'Appendice C sono stati analizzati lo spettro del corpo nero , la teoria di

Planck , l'effetto fotoelettrico e l'effetto Compton ; nell'Appendice D è stata trattata la teoria di Bohr e l'interpretazione degli spettri atomici .

I – LE ORIGINI DELLA MECCANICA QUANTISTICA.

Prima del 1900 era generalmente accettato che la luce fosse dovuta ad un fenomeno elettromagnetico . Questa teoria scaturita dalle equazioni di Maxwell e dall'equazione delle onde che ne deriva, riusciva a spiegare in termini di onde molti fenomeni ottici, quali ad esempio, la diffrazione , l'interferenza , la rifrazione e la riflessione della luce . Tuttavia era difficile spiegare ad esempio , sulla base del concetto di onda , perché l'intensità della radiazione emessa da un corpo riscaldato variava con la temperatura .

Infatti all'inizio del XX° secolo lo studio di una serie di fenomeni assolutamente inspiegabili in termini di natura ondulatoria della radiazione, ha dato un forte scossone quella che sembrava una teoria accertata ed ha spinto i fisici ad inoltrarsi in nuove teorie ponendo le basi della fisica moderna. Si deve a Bohr il primo tentativo di formulare nuove leggi della meccanica valide nel campo dei fenomeni atomici dopo che Planck ed Einstein avevano introdotto il concetto di "quanto". Esso e' un corpuscolo elementare puramente energetico e non ulteriormente divisibile ed affianca altre unita' fondamentali della fisica come gli elettroni, gli ioni ed infine i nuclei. Altri importantissimi fisici di quel periodo come De Broglie , Heisenberg , Schrödinger , Born e Dirac contribuirono notevolmente alla nascita della meccanica quantistica, che ha rivoluzionato la concezione della struttura della materia, e che è riuscita a spiegare molti fenomeni che la fisica classica non era riuscita a spiegare. Prima Planck e poi Einstein , posero dunque le basi di questa vera e propria rivoluzione, iniziata con lo studio di due fenomeni: il problema del corpo nero e l'effetto fotoelettrico che contribuirono ad associare al campo elettromagnetico una struttura quantizzata.

Anche se al giorno d'oggi questa teoria sembra scontata, bisogna riuscire a comprendere che agli inizi del nostro secolo essa non lo era¹. Questo spiega come mai queste teorie trovarono numerosi ostacoli, creati soprattutto dai fedeli della meccanica classica, che aveva “spiegato” le leggi che regolano il mondo fino all'inizio del nostro secolo.

Nonostante il concetto di “quanto” non è immediato da concepire, esso infatti non è visibile ad occhio nudo, i risultati sperimentali riguardanti i fenomeni molecolari, atomici e nucleari, nonché molti altri direttamente connessi con le particelle elementari, sono sempre in perfetta armonia con la teoria quantistica. In conseguenza a questo anche le radiazioni hanno acquistato un aspetto granulare come quello della materia.

1) Il crollo della visione “classica” del mondo .

Per teoria classica si intende l'apparato teorico costituito dalla Meccanica Classica all'Elettromagnetismo .

La Meccanica Classica tratta del movimento dei corpi materiali come determinato dalle forze che agiscono su di essi, che si manifestano quali attrazioni o repulsioni mutue tra particelle, mentre l' Elettromagnetismo , tratta dei fenomeni elettrici e magnetici basandosi sul concetto di campo elettromagnetico.

In pratica con questo apparato teorico non si riescono a spiegare alcuni fondamentali fenomeni fisici :

- **La dipendenza dalla temperatura del colore degli oggetti** , ad esempio una sbarra di ferro riscaldata che emette calore cambiando colore.

¹ Note storiche - Appendici (A)

- **Gli atomi e le loro proprietà.** In qualunque modo un atomo di una certa sostanza venga prodotto, esibisce sempre le stesse caratteristiche (spettri atomici) che ne determinano in modo univoco il comportamento nei processi chimici e fisici cui prende parte .
- **Stabilità degli atomi .** Secondo le leggi dell'elettromagnetismo, le cariche soggette ad un moto di traiettoria ellittica devono irraggiare, quindi perdendo energia ben presto le loro orbite dovrebbero collassare.

In ordine cronologico i fenomeni “inspiegabili” dal punto di vista della teoria “classica” sono lo spettro del corpo nero, l'effetto fotoelettrico, l'effetto Compton e lo studio degli spettri di emissione e di assorbimento della struttura atomica e molecolare. Questi fenomeni sperimentali verranno meglio illustrati in Appendice ².

2) La meccanica classica come limite dell'ottica geometrica

Mentre l'aspetto corpuscolare della materia è stato evidenziato con fatti sperimentali , l'ipotesi che la materia abbia anche aspetti ondulatori è precedente alla constatazione sperimentale.

Tale fatto ha la sua base matematica nella formulazione di Hamilton . L'equazione di Hamilton – Jacobi è la risolvente del sistema delle equazioni di Hamilton . L'equazione descrive il moto dei sistemi dinamici e se in particolare questi sono composti da particelle , essa descrive il moto di particelle .

L'equazione di Hamilton – Jacobi ha però anche un aspetto ondulatorio nel senso che la sua soluzione $S(q,t)$, introdotta nelle equazioni delle trasformazioni di contatto , fornisce il moto del sistema , e varia nello spazio delle configurazioni esattamente come una superficie d'onda. In altre parole l'equazione di Hamilton –

² Fenomeni fisici e prove sperimentali – Appendice C.

Jacobi descrive nello stesso tempo e mediante la stessa soluzione $S(q,t)$ il moto di un sistema di particelle ed un moto ondoso. Consideriamo, per semplicità un sistema di punti materiali soggetto a forze conservative. Per un tale sistema la funzione hamiltoniana ha il significato di energia totale ed è inoltre costante ed indipendente dal tempo. L'equazione di Hamilton si scrive allora

$$H(q, \frac{\partial W}{\partial q}) = E \quad (1.1)$$

con $W(q)$, la funzione caratteristica di Hamilton, legata alla funzione principale di Hamilton dalla relazione

$$S(q,t) = W(q) - Et. \quad (1.2)$$

Se tale funzione viene posta uguale ad una costante, diciamo a , l'equazione $S(q,t)$ descriverà una superficie, variabile nel tempo

$$S(q,t) = a \quad (1.3)$$

nello spazio delle configurazioni.

Osserviamo che all'istante $t = 0$, $S(q,0) = W(q) = a$ la superficie (1.3) coincide con la superficie $W(q) = a$, che è indipendente dal tempo. Cioè il moto della superficie nel tempo è analogo alla propagazione di un fronte d'onda. Al generico istante deve aversi:

$$S(q,t) = W(q) - Et = a \quad (1.4)$$

e quindi
$$W(q) = a + Et \quad (1.5)$$

analogo all'equazione delle onde d'urto $f(x-vt)$. Dunque la superficie (1.3) si muove nello spazio delle configurazioni, esattamente, come la superficie equifase di un'onda ed in questo senso la (1.1) descrive oltre al moto del sistema materiale il fronte di un'onda associata. Durante la propagazione la superficie (1.3) si deforma, sicché non ha senso parlare della sua velocità ma si può considerare la velocità di un generico suo punto. Per osservare questo fatto è

bene semplificare ulteriormente il problema, considerando un sistema costituito da un unico punto materiale non vincolato. In tal caso le coordinate lagrangiane coincidono con le coordinate cartesiane del punto e lo spazio delle configurazioni si riduce allo spazio fisico tridimensionale .

La (1.1) si può scrivere :

$$\frac{1}{2m} \left[\left(\frac{\partial W}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial W}{\partial z} \right)^2 \right] + V(\mathbf{r}) = E \quad (1.6)$$

cioé
$$(\nabla W)^2 = 2m(E - V) \quad (1.7)$$

Ora la velocità del generico punto della superficie (1.1) è $u = ds/dt$ con ds lo spostamento , normale alla superficie compiuto nel tempo dt da un punto della superficie stessa . Ora la variazione infinitesima della superficie nel tempo dt è tale che essa si porta dalla superficie $W(q) = a$ alla superficie $W + dW = a + Edt$. Ed ovviamente $dW = |\nabla W| ds$, ma anche dalla forma analitica della superficie $W=a$, $dw = Edt$.

Dunque :

$$u = \frac{ds}{dt} = \frac{E}{|\nabla W|} = \frac{E}{\sqrt{2m(E-V)}} = \frac{E}{\sqrt{2mT}} \quad (1.8)$$

E poiché per il sistema in considerazione $2mT = p^2$ la velocità è data in definitiva da $u = E/p$; poi visto che in base alla (1.7) $p = \nabla W$, il gradiente di una superficie è sempre ortogonale alla superficie stessa si deve concludere che :

- a) le superficie $S = \text{cost}$ sono in ogni istante ortogonali alla traiettoria delle particelle ;
- b) la velocità delle suddette superfici è inversamente proporzionale alla velocità delle particelle.

Il moto ondulatorio descritto dall'equazione di Hamilton – Jacobi è quindi semplicemente associato al moto delle particelle dal momento che superficie d'onda e particelle hanno velocità che sono inversamente proporzionali .

Questa constatazione che ad ogni moto di particelle è associato un moto ondulatorio è estremamente interessante , però la lunghezza d'onda λ e la frequenza ν del moto possono essere forniti soltanto dalla corrispondente equazione delle onde e non dalla superficie equifase. Consideriamo quindi l'equazione delle onde elettromagnetiche :

$$\nabla^2 \phi - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} = 0 \quad (1.9)$$

dove n è l'indice di rifrazione del mezzo , che in generale è funzione del posto , e della frequenza delle onde la cui ampiezza è descritta dallo scalare $\phi(\mathbf{r},t)$. Se n non varia col posto , le soluzioni della (1.9) possono essere assunte nella forma di onde monocromatiche sinusoidali caratteristica delle onde piane :

$$\phi(\mathbf{r},t) = \phi_0 \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] = \phi_0 \exp[i\mathbf{k}_0 \cdot (\mathbf{r} - c t)] \quad (1.10)$$

dove ϕ_0 è una costante e \mathbf{k} è il vettore d'onda nel mezzo , legato alla lunghezza d'onda ed alla frequenza dalle relazioni :

$$\mathbf{k} = (2\pi)/\lambda = (n\omega)/c \quad \text{e} \quad \mathbf{k}_0 = \omega/c \quad (1.11)$$

dove \mathbf{k}_0 è il vettore d'onda che la stessa onda ha nel vuoto . Sia \mathbf{k} che \mathbf{k}_0 sono sempre ortogonali alle superfici equifase della (1.11) definite da

$$\mathbf{S} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t = \text{cost} \quad (1.12)$$

Se l'indice di rifrazione del mezzo dipende dal posto la (1.9) non è più risolvibile tramite la (1.10) ma si può risolvere introducendo due funzioni reali $A(\mathbf{r})$ e $L(\mathbf{r})$, da determinare , scrivendo la soluzione nella forma :

$$\phi(\mathbf{r},t) = \exp \{ A(\mathbf{r}) + i \mathbf{k}_0 \cdot [L(\mathbf{r}) - c t] \} \quad (1.13)$$

In quest'ultima forma $A(\mathbf{r})$ è un fattore di ampiezza ; mentre $L(\mathbf{r})$ è nota come "iconale" ossia quello che in ottica geometrica è detto lunghezza del cammino ottico e, per n costante , deve essere uguale al prodotto nr .

Sostituendo la (1.13) nella (1.9) si trova :

$$i k_0 [2\nabla A \nabla L + \nabla^2 L] \phi + [\nabla^2 A + (\nabla A)^2 - k_0^2 (\nabla L)^2 + n^2 k_0^2] \phi = 0 \quad (1.14)$$

A e L sono funzioni reali per ipotesi , allora le due parentesi quadre si annullano separatamente si perviene al sistema di equazioni :

$$\{ \quad 2\nabla A \nabla L + \nabla^2 L = 0 \quad (1.15)$$

$$\nabla^2 A + (\nabla A)^2 - k_0^2 (\nabla L)^2 + n^2 k_0^2 = 0 \quad (1.16)$$

Che permettono di trovare A e L . In questa fase siamo interessati alla forma che la seconda equazione assume nel limite dell'ottica geometrica .Tale limite si ha quando la lunghezza d'onda nel mezzo è piccola in confronto alle regioni dello spazio su cui l'indice di rifrazione varia apprezzabilmente . Dunque k_0 ,deve essere grande rispetto ai termini della (1.16) per cui si arriva all'equazione nota come "equazione dell'iconale" : $(\nabla L)^2 = n^2$ (1.17)

Il confronto tra quest'ultima equazione e quella di Hamilton – Jacobi

$$(\nabla W)^2 = 2m (E-V)$$

evidenzia un analogia formale fra le due equazioni . Da questa analogia formale segue che la grandezza che in meccanica classica ha il ruolo dell'indice di rifrazione è $[2m (E-V)]^{1/2}$, la funzione caratteristica di Hamilton risulta inoltre l'analogo meccanico dell'iconale .

Al di fuori dei limiti in cui è valida l'analogia fra la meccanica classica e l'ottica geometrica , il moto dei sistemi di particelle deve essere descritto da una funzione d'onda $\psi(\mathbf{r},t)$ di cui le superficie $S = W - Et = \text{cost}$ sono le superfici equifase .

Ancora dall'analogia formale tra le due equazioni segue che le rispettive superfici equifase devono essere proporzionali :

$$\frac{L(\mathbf{r})}{\lambda} - \nu t \propto W - E t \quad (1.18)$$

Denotando con h la costante di proporzionalità si ottiene $E = h\nu$ e poiché $u = \lambda\nu$ si ha anche

$$\lambda = u/\nu = E/(p\nu) = (h\nu)/(p\nu) = h/p.$$

Introdotta nell'equazione delle onde, la funzione di ampiezza $\psi(\mathbf{r},t)$ del tipo

$$\psi(\mathbf{r},t) \sim \exp[-i\omega t] = \exp[-2\pi i Et/h] \quad (1.19)$$

si ottiene

$$\nabla^2 \psi(\mathbf{r},t) + [n^2/c^2] \omega^2 \psi(\mathbf{r},t) = 0. \quad (1.20)$$

e poiché $c/n = u$, si ha pure

$$\nabla^2 \psi + \frac{2\pi\nu}{u^2} \psi = 0 \quad (1.21)$$

Ricordando allora la (1.8) si ottiene infine :

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

Si perviene ad un risultato importantissimo, vale a dire l'equazione di Schrödinger, che descrive quindi il moto delle onde associate alle particelle nel caso in cui l'approssimazione dell'ottica geometrica non sia valida. Tale risultato, è pertanto una conseguenza della meccanica classica che come abbiamo visto è il limite della meccanica ondulatoria delle particelle.

D'altra parte invertendo il ragionamento, si deve concludere che ad ogni onda elettromagnetica è associato un moto particellare. Questo "dualismo", che ha messo in crisi la fisica classica all'inizio del secolo ha fatto emergere la

Meccanica Quantistica su cui è basata la teoria del comportamento microscopico della materia e della radiazione .

II - ASPETTI ONDULATORI DELLA MATERIA

1) Il modello matematico ondulatorio .

La base matematica per postulare degli aspetti ondulatori della materia esisteva già dal 1834 ed è costituita , come abbiamo visto , dalle equazioni di Hamilton- Jacobi.

Questa base ci consente di interpretare la Meccanica classica come un limite ottico geometrico del comportamento ondulatorio della materia e permette di associare ad ogni particella di impulso $\mathbf{p}=\mathbf{mv}$ ed energia E , un'onda di lunghezza λ e frequenza ν , date da $\lambda=h/p$ e $\nu=E/h$.

Il comportamento ondulatorio della materia fu però concepito da De Broglie nel 1924, che colpito dagli esperimenti che avevano messo in evidenza gli aspetti corpuscolari della radiazione , si era chiesto se non fosse possibile che la materia avesse a sua volta degli aspetti ondulatori . Sulla natura della fisica dell'onda associata , De Broglie non faceva alcuna ipotesi ma identificava correttamente la costante di Planck h ³ . In sostanza , h determinava l'ordine di grandezza degli aspetti corpuscolari della radiazione e poteva allora ben determinare anche l'ordine di grandezza degli aspetti ondulatori della materia .

Nel processo di associazione di un onda ad ogni particella si osserva che la velocità di fase dell'onda e quella della particella sono inversamente proporzionali e pertanto non coincidono . Infatti per definizione la di velocità di fase e tenendo conto delle relazioni $\lambda=h/p$ e $\nu=E/h$ si hanno le seguenti (2.1) :

³ La costante di Planck è $h = 6,626 \times 10^{-34}$ Js

$$v_f = \frac{\omega}{k} \quad \lambda v \quad E = \frac{1}{2m} p^2 \quad (\text{per una particella libera}) \Rightarrow v_f = \frac{E}{p} =$$

$$\frac{1}{2m} p = \frac{1}{2} v$$

2) Teoria delle onde di De Broglie .

Nel 1924 L. De Broglie avanzò l'ipotesi che il dualismo onda corpuscolo potesse applicarsi a tutte le particelle materiali. Seguiamo le orme di De Broglie e supponiamo, ai fini della sperimentazione teorica, che ad ogni particella in moto sia associata un'onda. La particella si muova in assenza di ogni forza esterna, nel qual caso il moto è uniforme. Sia E l'energia, sia \mathbf{p} la quantità di moto, e sia m la massa della particella. Se a una particella che si muove in questo modo fosse associata un'onda, ci si aspetterebbe che quest'onda debba muoversi nella stessa direzione della particella. Rappresentiamo l'onda mediante la funzione d'onda complessa:

$$\psi(\mathbf{x},t) = A \exp(i\mathbf{x} \cdot \mathbf{k} - i\omega t), \quad (2.2)$$

dove A è l'ampiezza costante dell'onda, \mathbf{k} è il vettore dell'onda, e ω è la frequenza. Il problema è cercare di congetturare la relazione fra \mathbf{k} e ω che descrive l'onda, e le variabili \mathbf{p} , E , ed m che descrivono la particella. L'onda descritta dalla funzione d'onda $\psi(\mathbf{x},t)$ è un'onda piana: i piani di fase costante sono dati da $(\mathbf{x} \cdot \mathbf{k} - \omega t) = \text{cost}$. Questi piani, e perciò l'onda, si propagano con *la velocità di fase*:

$$v_f = \frac{\omega_{\mathbf{k}}}{k^2} \quad (2.3)$$

La velocità di gruppo è la velocità con cui un segnale, o una quantità di energia, può essere trasmesso nello spazio, e si può considerare correttamente la particella come un “pacchetto” d’energia. Un’espressione della velocità di gruppo v di un pacchetto d’onda, cioè:

$$\frac{1}{v} = \frac{dk}{d\omega} \qquad v = \frac{d\omega}{dv} \frac{dv}{dk} \quad (2.4)$$

la velocità v di gruppo, deve essere quindi la velocità della particella.

Congetturiamo che la relazione valida per i fotoni $E = \hbar \omega$, valga anche per le particelle materiali

$$\hbar \omega = E = \frac{mc^2}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

Inserendo quest’ultima nella (2.4) e riordinando si ottiene

$$\frac{dk}{dv} = \frac{1}{v} \frac{d\omega}{dv} = \left(\frac{m}{h} \right) \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right)^{-3/2} \quad (2.5)$$

integrando questa equazione, supponendo che $k=0$ se $v=0$ si ottiene

$$\hbar k = \frac{mv}{1 - (v/c)^2} = p \quad \text{oppure in forma vettoriale} \quad \hbar \mathbf{k} = \mathbf{p}$$

che è la relazione ottenuta da De Broglie.

Perciò, seguendo le orme di De Broglie, si è pervenuti all’ipotesi che possa esistere un’onda associata a una particella in moto, e che quest’onda sia descritta dal vettore d’onda \mathbf{k} , correlato con la quantità di moto \mathbf{p} della particella in relazione $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$.

In altre parole, la lunghezza d’onda λ dell’onda materiale dev’essere data da:

$$\lambda = \hbar / p = 2\pi / k, \quad (2.6)$$

che è chiamata equazione di De Broglie, mentre λ è lunghezza chiamata lunghezza d'onda di De Broglie della particella ; queste relazioni valgono anche per i fotoni. Per vedere come la lunghezza d'onda di De Broglie dipenda dai parametri di una particella in moto, si può riscrivere la relazione (2.6) nella forma alternativa

$$\lambda = \frac{h}{mc} \frac{\sqrt{1-(v/c)^2}}{(v/c)} \quad (2.7)$$

che mostra che λ decresce al crescere della velocità v . Questo vale a dire che per una velocità v fissa, la lunghezza d'onda λ è inversamente proporzionale alla massa m .

Indicando con E l'energia totale della particella si può scrivere ancora la (2.6) nella forma :

$$\lambda = \frac{\sqrt{hc}}{E^2 - m^2 c^4} = \frac{\sqrt{hc/E}}{1 - (mc^2/E)^2} \quad (2.8)$$

Quest'altra forma alternativa della relazione di De Broglie evidenzia che per m fissa , la lunghezza d'onda decresce al crescere di E . Per un'energia totale fissa E , la lunghezza d'onda λ cresce al crescere della massa m .

Sia T l'energia cinetica della particella ; è noto che $E = T + mc^2$ da cui sostituendo nella (2.8)

$$\lambda = \frac{hc}{\sqrt{T(T+mc^2)}} = \frac{h}{\sqrt{2mT}} \frac{1}{\sqrt{1 + T/(2mc^2)}} \quad (2.9)$$

e ciò significa che per un energia cinetica fissa T , la lunghezza d'onda λ decresce al crescere di m .

Osservazione : Nel caso delle orbite circolari (ma anche ellittiche) l'ipotesi di de Broglie è consistente con i postulati di Bohr.

Consideriamo un orbita circolare , su di essa l'energia potenziale dell'elettrone è costante e pertanto è pure costante l'energia cinetica e quindi la lunghezza dell'onda di De Broglie . Ora affinché quest'onda non si distrugga per interferenza , occorre e basta che sia $n\lambda = 2\pi r$ con r raggio dell'orbita ed n numero intero . Ne segue $n [h/(mv)] = 2\pi r$ ovvero $mv = \frac{nh}{2\pi r}$ che è il postulato di Bohr per le orbite .

Prima di procedere ed inoltrarci nella teoria fenomenologia di Schrödinger, dobbiamo premettere alcuni importanti principi basilari . Questi principi , e cioè il principio di sovrapposizione, il principio di complementarità ed il principio di indeterminazione di Heisenberg, al quale dedichiamo il capitolo seguente , sono il punto di partenza e di forza della suddetta teoria.

3) Il principio di sovrapposizione.

Per mezzo di questo principio è possibile descrivere la propagazione delle onde materiali nello spazio vuoto . Partiamo dall'ipotesi che per descrivere una singola particella di massa m , è necessaria un' equazione detta “ equazione d'onda” che è un'equazione differenziale lineare. Ciò significa che la soluzioni di dell'equazione soddisfano un principio di sovrapposizione : ogni combinazione lineare di due soluzioni della equazione è anch'essa una soluzione dell'equazione. Si suppone inoltre che che ogni soluzione dell'equazione che soddisfa certe condizioni non restrittive , rappresenta una situazione fisica possibile. Applichiamo dunque questo principio ; si trova un'equazione differenziale soddisfatta da tutte le onde piane ossia la funzione d'onda :

$$\psi(x,t) = e^{i(\mathbf{p}x - \omega t)} \quad (2.10)$$

Sia per ipotesi, $h=c=1$ e \mathbf{p} la quantità di moto, ω la frequenza, ogni onda piana siffatta è determinata dalla quantità di moto p , a meno di un fattore costante che fissa l'ampiezza d'onda. Allora determiniamo questa equazione differenziale lineare soddisfatta da ogni combinazione lineare di onde piane, e quindi da ogni onda di De Broglie che descrive la particella di massa m .

L'energia ω (frequenza) e la quantità di moto (p) e la massa della particella (m) sono legate dalla relazione: $\omega^2 - p^2 = m^2$. (2.11)

Deriviamo la funzione d'onda ψ due volte rispetto al tempo

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(x,t) = -\omega^2 \psi(x,t) \quad (2.12)$$

Deriviamo ora la funzione d'onda ψ due volte rispetto alla coordinata x_1

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} \psi(x,t) = -p_1^2 \psi \quad (2.13)$$

si deriva ancora due volte la ψ rispetto alle coordinate x_2 e x_3 e tenendo conto della relazione (2.11) si giunge alla seguente equazione

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \psi(x,t) - \nabla^2 \psi(x,t) = -m^2 \psi(x,t) \quad (2.14) \quad \textit{Equazione di Klein Gordon}$$

che è l'equazione cercata, infatti è soddisfatta da tutte le onde piane tipo (2.10), e quindi per tutte le quantità di moto p è soddisfatta da ogni onda di De Broglie che sia sovrapposizione di onde piane.

Da un primo esame dell'equazione ottenuta ne segue che quest'ultima deve essere sempre almeno del secondo ordine, poiché la relazione fra energia e

quantità di moto è una relazione algebrica quadratica , inoltre può descrivere la propagazione di una particella solo in regioni vuote , a grande distanza da altre particelle . Si osserva inoltre che tale equazione nel vuoto, è soddisfatta anche dalle onde elettromagnetiche con massa del fotone $m=0$.

Allora una sovrapposizione di due onde piane del tipo

$$\psi(x,t) = A' e^{i(\mathbf{x}\mathbf{p}' - \omega t)} + A'' e^{i(\mathbf{x}\mathbf{p}'' - \omega'' t)} \quad (2.15)$$

soddisfa l'equazione (2.14).

Consideriamo adesso la sovrapposizione più generale di onde piane nella forma :

$$\psi(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3(\mathbf{p}) A(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{x}\mathbf{p} - \omega t)} \quad (2.16)$$

Si sottolinea che la $A(\mathbf{p})$ è una funzione a valore complessi del vettore (\mathbf{p}) , l'integrale è esteso all'intero spazio tridimensionale . La grandezza ω è una funzione di p tale che la (2.10) sia soddisfatta , la funzione d'onda definita con questo integrale soddisfa l'equazione differenziale (2.14) e si suppone che la funzione $A(\mathbf{p})$ sia una funzione ragionevole di \mathbf{p} , affinché l'integrale (2.10) abbia significato , in definitiva $\omega = \omega(\mathbf{p}) = \sqrt{\mathbf{p}^2 + m^2}$.

La funzione d'onda ψ soddisfa l'equazione (2.14) ed in sostanza è un'onda di De Broglie molto generale, ci proponiamo adesso di trovare un procedimento per risolverla , tenuto conto della condizione iniziale che nell'istante $t=0$, la soluzione sia identica ad una data funzione di \mathbf{x} .

Nella ricerca della soluzione del suddetto problema , ci dà un aiuto decisivo un teorema che ci garantisce di poter associare ad una funzione d'onda un' ampiezza $A(\mathbf{p})$ nello spazio delle quantità di moto ; inoltre si può definire una nuova funzione d'onda $\psi_1(\mathbf{x},t)$ tramite l'integrale

$$\psi_1(\mathbf{x},t) = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3(\mathbf{p}) A(\mathbf{p}) e^{i(\mathbf{x}\mathbf{p} - \omega t)} \quad (2.17)$$

la base per giungere a questo risultato è fornita da un teorema della teoria di Fourier .

Teorema :

Se $\psi(\mathbf{x},0)$ è una funzione ragionevole di \mathbf{x} e se si definisce una funzione $A(\mathbf{p})$ mediante l'integrale

$$A(\mathbf{p}) = (2\pi)^{-3} \int_{-\infty}^{+\infty} d^3(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x},0) e^{-i\mathbf{x}\mathbf{p}}$$

allora $\Rightarrow \quad \psi(\mathbf{x},0) = \int_{-\infty}^{+\infty} d^3(\mathbf{p}) A(\mathbf{p}) e^{i\mathbf{x}\mathbf{p}}$

Quanto abbiamo ottenuto ci dice che scegliendo in modo opportuno nell'integrale di Fourier l'ampiezza $A(\mathbf{p})$ nello spazio delle quantità di moto , si possono costruire pacchetti d'onde localizzati approssimativamente in una certa regione dello spazio in un dato istante . Tale onda ha la proprietà di essere apprezzabile solo in una regione limitata dello spazio , ma di tendere rapidamente a zero al tendere di $|\mathbf{x}|$ all'infinito . Naturalmente si suppone che sia probabile trovare la particella dove la funzione è grande , ciò concorda con l'interpretazione del quadrato del modulo dell'ampiezza . Osserviamo che una singola onda piana ha la caratteristica di avere il quadrato del modulo dell'ampiezza costante , indipendente da \mathbf{x} e da t e la probabilità di trovare la particella in ogni regione di volume unitario è indipendente dalla posizione della regione. Un 'onda piana può avere ampiezza costante all'interno di una regione dello spazio di estensione arbitraria, può tendere a zero all'esterno di questa regione; si può parlare comunemente di onde piane sottintendendo il fatto che esse sono

approssimativamente piane , cioè hanno un andamento piano in una vasta regione dello spazio. Si è ritenuto opportuno affrontare l'argomento delle onde relative alle particelle materiali in quanto da queste basi è partita la formulazione della teoria fenomenologica di Schrödinger che approfondiremo in modo dettagliato .

4) Il principio di complementarità.

L'esistenza reale delle onde di De Broglie ,sperimentalmente provata da Davison e Germer nel 1927, spiega le caratteristiche principali del comportamento degli elettroni negli atomi e nei reticoli cristallini , ma pone un fondamentale interrogativo sul comportamento della materia : Quando prevale l'aspetto corpuscolare e quando , invece deve essere utilizzato il modello ondulatorio ?

La risposta più immediata è che quando la materia interagisce con oggetti le cui dimensioni sono dell'ordine della lunghezza d'onda associata si comporta da onda, altrimenti si comporta da corpuscolo. Da queste considerazioni si può enunciare un principio , il “**principio di complementarità**”, riportando quanto asserito da Bohr in merito alla questione :

“ Con nessun esperimento , neanche concettuale, è possibile mettere contemporaneamente in evidenza l'aspetto ondulatorio e corpuscolare della materia o della radiazione . I due aspetti sono fra loro complementari , cioè mutuamente esclusivi “.

In definitiva l'aspetto preponderante nell'osservazione di un fenomeno e quindi il corretto modello matematico da adottare, dipende dalla interazione con il dispositivo sperimentale predisposto per l'osservazione .Poiché l'osservazione e l'approfondimento delle circostanze fisiche legate con il processo di misurazione delle variabili dinamiche assume un importanza fondamentale per la costruzione di un sistema valido per lo studio dei fenomeni quantistici , si ritiene opportuno

attenzione la teoria di *Heisenberg* del capitolo successivo prima di inoltrarci nell'esposizione degli schemi utilizzati per determinare le variabili dinamiche che intervengono ed esprimono l'evoluzione di un data fenomeno.

III – IL PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE

1) Misura delle variabili dinamiche.

Nella fisica classica si suppone che ogni variabile dinamica di un sistema possa essere specificata e misurata con precisione arbitraria. Ciò non significa che questo sia realmente fattibile, bensì che, in teoria, non si ammette alcun limite alla precisione. L'insieme delle variabili dinamiche della fisica classica comprende variabili quali le coordinate di posizione, i componenti delle quantità di moto, i componenti dei momenti *angolari*, per un sistema di particelle o per una singola particella, come pure variabili quali i componenti dei vettori campo elettrico e campo magnetico, in un dato punto dello spazio in un dato istante.

Un'analisi accurata del comportamento reale dei sistemi microfisici mostra però che esiste un *limite fondamentale* alla precisione con cui si può specificare e misurare una variabile di questo tipo. L'analisi approfondita ed elegante con cui fu stabilito questo limite fu eseguita da W. Heisenberg⁴ nel 1927. L'esistenza di tali limiti è chiamata principio di indeterminazione.

⁴ Note storiche – Appendice A

2) La formulazione del principio .

"Tutti i miei sforzi si dirigono verso il disfacimento e la sostituzione del concetto della traiettoria orbitale che uno non può osservare" .

Heisenberg, 1925

Per formulare correttamente il principio partiamo da una considerazione elementare . Per descrivere il moto di un tipico oggetto macroscopico (come una palla da baseball su un campo da gioco) non abbiamo bisogno di ricorrere a misure di elevatissima precisione. Per esempio, determinare la coordinata x della palla con un'incertezza $\Delta x = 0,1$ mm è di solito sufficiente. Conoscere la posizione di una palla del diametro di 100 m con un'incertezza di 0,1 mm è quanto basta per ritenerla localizzata. Se possiamo localizzare qualcosa con questo procedimento, possiamo considerare quel qualcosa come una particella. Questo punto di vista è alla base del concetto intuitivo di particella. Nel determinare il moto di una particella classica soggetta a forze note, abbiamo supposto che le condizioni iniziali possano essere appurate esattamente, cioè che la posizione iniziale e la velocità iniziale di una particella (o un valore equivalente, come la quantità di moto iniziale) possano essere misurate con precisione arbitrariamente grande, e che l'operazione di misura abbia un effetto trascurabile sul moto. In tal caso il moto della particella è determinato con precisione dalla seconda legge di *Newton* ; se tentiamo di applicare questo concetto di particella ad un elettrone o ad un fotone, scopriamo che la situazione non è così chiara.

Concepire l'elettrone come una particella classica, il cui moto può essere seguito istante per istante, implica che si possano determinare simultaneamente la

sua quantità di moto e la sua posizione su distanze molto più piccole che per un corpo macroscopico. Per esempio, l'incertezza Δx di una coordinata dovrebbe essere dell'ordine di 1 pm o minore, perché le dimensioni di un atomo si aggirano sui 100 pm . Nello stesso istante si dovrebbe determinare una componente della quantità di moto, per esempio p_x , con un'incertezza Δp , che fosse una piccola frazione di p_x . Utilizzando una radiazione di piccola lunghezza d'onda, cioè con elevata frequenza, possiamo determinare in modo sufficientemente rigoroso la posizione x dell'elettrone. Nello stesso tempo, però, la radiazione incidente, interagendo secondo l'effetto Compton con l'elettrone, fa variare in modo imprevedibile la velocità e quindi l'impulso \mathbf{p} , così che la relativa indeterminazione Δp risulta tanto più forte quanto più esatta è la misura della posizione. Per evitare o ridurre l'effetto Compton, cioè allo scopo di rendere minima la perturbazione sul moto dell'elettrone, possiamo utilizzare una radiazione di piccola frequenza. Però, essendo in tali condizioni la lunghezza d'onda molto grande, a causa degli inevitabili e marcati fenomeni di diffrazione, non possiamo più rilevare con esattezza la posizione della particella. Se si tenta di rendere minime le incertezze Δx e Δp , in misure simultanee di x e p_x per particelle di dimensioni atomiche, ci si trova di fronte a un aspetto fondamentalmente nuovo della natura. Lo stesso procedimento di misura determina un limite inferiore per il prodotto $\Delta p_x \Delta x$ di queste incertezze.

3) La relazione di Heisenberg.

La relazione di indeterminazione di Heisenberg per le componenti della posizione e della quantità di moto x e p è :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2} \hbar \quad \text{dove} \quad \hbar = h/2\pi \quad (3.1)$$

Il prodotto delle incertezze $\Delta x \Delta p$, ha dunque un limite inferiore $\frac{1}{2} \hbar$. Se la posizione di un elettrone è determinata a meno di una piccola distanza, e quindi Δx è molto piccola, la corrispondente incertezza della quantità di moto, $\Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar / \Delta x$, è grande. Viceversa, se Δp_x è piccola, $\Delta x \geq \frac{1}{2} \hbar / \Delta p_x$ allora c'è una grande incertezza nella posizione. Pertanto non è possibile che sia Δx sia Δp siano arbitrariamente piccole. Naturalmente ci sono delle difficoltà di carattere tecnico per misurare con precisione la posizione e la quantità di moto di una particella con un fotone o un elettrone. Ma anche se si usano i migliori strumenti disponibili, la limitazione imposta a $\Delta x \Delta p_x$ dalla relazione di indeterminazione di Heisenberg rimane. Questo limite è indipendente dai particolari di qualunque apparecchiatura o di qualunque procedimento di misura. Esso non può essere superato da alcun progresso o da alcuna innovazione tecnologica.

Per una particella classica abbiamo ammesso che Δx e Δp_x possano essere simultaneamente nulle, cosicché il prodotto $\Delta x \Delta p_x$ può anche essere 0. Ma la relazione di indeterminazione di Heisenberg stabilisce che il prodotto deve essere almeno pari a $\frac{1}{2} \hbar$ e non può essere 0. Quindi il concetto di particella classica ha una validità limitata. Siccome $\frac{1}{2} \hbar$ è piccola, la relazione di indeterminazione di Heisenberg non impone praticamente alcuna restrizione ad un corpo

macroscopico. Nell'ambito atomico e subatomico, però, il concetto di particella classica deve essere abbandonato. Un modo di illustrare il "funzionamento" della relazione di indeterminazione di Heisenberg è quello di considerare il procedimento di misura.

Per osservare la posizione di una particella, è necessario vederla utilizzando una qualche specie di "sonda". Vediamo una palla, per esempio, grazie alla luce riflessa dalla sua superficie. Le onde elettromagnetiche, come le onde di altri tipi, possono essere usate per risolvere o distinguere particolari di dimensioni non inferiori a una lunghezza d'onda λ circa. Siccome per la luce visibile λ vale circa 500 nm, l'incertezza Δx della posizione di una palla non può essere molto minore di λ . Tale precisione nel determinare la posizione di una palla è solitamente più che adeguata. Si dovrebbe prendere in considerazione anche la quantità di moto trasferita alla palla dalla luce riflessa. Normalmente questa è una piccola frazione della quantità di moto della palla e può essere trascurata. Vale a dire che la misura non ha praticamente alcun effetto sul moto della palla.

4) Espressione del principio in altre forme .

Vi sono diverse relazioni della forma dell'equazione (3.1), che vengono collettivamente chiamate relazioni di indeterminazione di Heisenberg. Per una particella in tre dimensioni, c'è una relazione di indeterminazione per ciascuna coppia coordinata/componente della quantità di moto, ossia

$$1. \quad \Delta x \Delta p_x \geq \frac{1}{2} \hbar$$

$$2. \quad \Delta y \Delta p_y \geq \frac{1}{2} \hbar$$

$$3. \quad \Delta z \Delta p_z \geq \frac{1}{2} \hbar$$

Si noti che, in ciascun prodotto di incertezze, ogni coordinata compare soltanto con la corrispondente componente della quantità di moto, per esempio Δx con Δp_x . Non c'è alcun valore minimo per il prodotto delle incertezze di una coordinata e di una componente della quantità di moto ad essa perpendicolare. Per esempio, il prodotto $\Delta x \Delta p_y$ può essere nullo.

Oltre alle relazioni scritte sopra, vi sono relazioni di indeterminazione per altre coppie di grandezze. Una di particolare interesse riguarda l'energia E ed il tempo t . Supponiamo che l'energia di un sistema sia misurata con un'incertezza ΔE e che la misura richieda un intervallo di tempo Δt . Allora la relazione di indeterminazione di Heisenberg per questa coppia è

$$\Delta t \Delta E \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (3.2)$$

Se una misura di energia dura un intervallo di tempo Δt , la conseguente incertezza del valore dell'energia deve essere almeno $\frac{1}{2} \hbar / \Delta t$. Quindi per determinare esattamente ($\Delta E=0$) l'energia di un sistema occorre un intervallo di tempo infinito. La relazione (3.1) ci permette di dare una definizione precisa dei sistemi microscopici ; alla luce della della teoria di *Heisenberg* , possiamo dire che se per un sistema fisico ogni variabile dinamica “naturale” che abbia le dimensioni di un azione assume un valore numerico confrontabile con la costante di Planck \hbar , allora il comportamento del sistema deve essere descritto nell'ambito della meccanica quantistica , si dice che il sistema è microscopico e di conseguenza la costante di Planck viene chiamata anche “quanto fondamentale di azione”.

IV - LA TEORIA FENOMENOLOGICA DI SCHRÖDINGER .

Abbiamo visto che le particelle materiali hanno aspetti ondulatori . La lunghezza d'onda connessa con una particella è associabile al suo momento p , cioè al prodotto massa*velocità ($p=mu$), ed è espressa dalla relazione (essendo h la costante di Planck) $\lambda = \hbar / p$. E' noto altresì che le particelle materiali , (fotoni,elettroni etc.) si comportano come onde in determinate condizioni e come particelle in altre. La teoria di Schrödinger descrive il moto in termini dell'onda associata e della funzione ψ che ne descrive l'ampiezza.. Scriviamo ad esempio l'equazione di un'onda armonica che si propaga in direzione degli x positivi con velocità u . Essa, nel punto x e al tempo t , è data da :

$$\psi(x,t) = A \exp [\pm 2\pi i k (x-ut)] \quad [\text{tenendo presente che } \exp(ix) = \cos x + i \sin x]$$

Si può facilmente verificare che un'onda di questo genere è periodica nel tempo (con periodo $T=1/ku$) e nello spazio (con periodo $\lambda=1/k$). Cioè aumentando t di T o x di λ sia ψ che le sue derivate rimangono invariate. Inoltre, dato che l'esponenziale, in valore assoluto, non può mai superare il valore di 1, l'oscillazione avviene al massimo tra $+A$ e $-A$. Il parametro A è dunque l'ampiezza dell'onda. Importante è anche il teorema di Fourier. Esso ci dice che un'onda di una determinata frequenza può essere ricostruita dalla combinazione di un pacchetto di onde a frequenza variabile e di adatta ampiezza

$$\psi(x,t) = \int A(k) \exp[\pm 2\pi i k (x-ut)] dk$$

In generale per rappresentare una particella in movimento sarà necessario costruire un'onda localizzata. Un tale tipo di onda può essere costruita scegliendo opportunamente il pacchetto d'onde in modo che esse interferiscano

costruttivamente in un punto e distruttivamente in tutti gli altri. Il pacchetto d'onde in questione sarà caratterizzato da un range molto stretto di numeri d'onda e quindi può essere virtualmente considerato omogeneo in frequenza.

1) Pacchetti d'onde; velocità di gruppo.

Il comportamento ondulatorio dei sistemi microscopici, non fa perdere alle singole particelle la loro individualità e, nei limiti del principio di indeterminazione, la loro localizzazione. Pertanto i fenomeni ondulatori associati alle particelle devono essere localizzati nei loro dintorni. Per questa ragione neanche l'onda associata ad una particella libera può essere una pura onda piana, giacché questa è del tutto priva di localizzazione. Per di più la velocità di una fase di un'onda piana è, come abbiamo visto, solo la metà della velocità della particella. Un'onda localizzata può però essere facilmente ottenuta mediante una sovrapposizione di onde piane del tipo

$$\psi(\mathbf{r},t) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int_{K_0 \pm \epsilon} A(\mathbf{k}) \exp [i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)] d^3k \quad (4.1)$$

con ϵ scelto in modo da garantire la localizzazione richiesta. La (4.1) è una perturbazione

localizzata nello spazio infatti è facilmente intuibile poiché le onde che hanno vettori di propagazione prossimi a K_0 interferiscono costruttivamente mentre quelli che li hanno lontani da K_0 interferiscono distruttivamente. Il ben noto fenomeno dei "battimenti" può aiutare a comprendere questo fatto. L'integrale (4.1) non può essere effettivamente eseguito fino a che non siano note l'ampiezza $A(\mathbf{k})$ e le relazioni di dispersione $\omega = \omega(\mathbf{k})$ che, ovviamente, dipende dal campo di energia potenziale $V(\mathbf{r},t)$ cui la particella è soggetta.

Possiamo comunque affermare che, in tutti i casi in cui la regolazione di dispersione non è lineare la perturbazione (4.1) è soggetta a sparpagliamento e fisicamente questo significa che l'indeterminazione tende a crescere. Tuttavia, per brevi periodi di tempo, il baricentro della perturbazione si muove con una velocità che è la ben nota velocità di gruppo. Questa può essere facilmente definita sviluppando in serie di Taylor la relazione di dispersione $\omega(k)$:

$$\omega(k) = \omega(k_0 + \eta) = \omega(k_0) + \omega'(k_0)\eta + O^2(\eta) = \omega_0 + \omega_0' \eta + O^2(\eta) \quad (4.2)$$

essendo η un vettore tale che

$$k = k_0 \pm \eta, \quad 0 < \eta < \varepsilon$$

$$d^3k = d^3\eta \quad e$$

sostituendo nella (4.1) si ottiene

$$\psi(r,t) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \exp[i(\underline{k}_0 r - \omega_0 t)] \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} A(k) \exp[i(r - \omega_0' t)\eta] d^3\eta \quad (4.3)$$

a meno di infinitesimi di ordine superiore al primo. Il risultato ottenuto mostra come la perturbazione (4.1) sia esprimibile come un'onda piana di vettore di propagazione \underline{k}_0 e frequenza ω_0 modulata in ampiezza dal termine sotto il segno di integrale. Il predetto fattore modulante ha a stavolta, una struttura da perturbazione ondosa la cui velocità di propagazione è

$$v_g = \omega_0' = (d\omega / dk)_0 \quad (4.4)$$

che è appunto la velocità di gruppo e gruppo d'onde o pacchetto d'onde. Così viene comunemente designata una perturbazione del tipo (4.1).

La velocità di gruppo dei pacchetti d'onda è quella che può essere comunemente associata al moto di una particella libera. Infatti è $E = (1/2m) p^2$ e quindi

$$v_g = \left(\frac{d\omega}{dk} \right) = \left(\frac{dE}{dp} \right)_0 = \frac{p}{m} = v \quad (4.5)$$

Tale associazione è valida anche per particelle, soggette ad un campo di energia potenziale $V(\mathbf{r},t)$ dal momento che la funzione ψ non dipende da p .

Dunque la descrizione del moto mediante pacchetti d'onde è appropriata dal punto di vista concettuale, sebbene rimanga il problema di trovare, il pacchetto d'onde atto a descrivere fenomeni particolari. In altre parole, data la funzione $V(\mathbf{r},t)$ occorre trovare la funzione di ampiezza, fenomeni particolari. In altre parole, data la funzione $V(\mathbf{r},t)$ occorre trovare la funzione di $A(\mathbf{k})$ in tutto l'intervallo $k_0 - \epsilon, k_0 + \epsilon$.

Formalmente il problema proposto è risolvibile facilmente, mediante un'inversione di Fourier della (4.1):

$$A(\mathbf{k}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int \psi(\mathbf{r},t) \exp [i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] d^3\mathbf{r} \quad (4.6)$$

Il calcolo di quest'integrale richiede però la conoscenza di $\psi(\mathbf{r},t)$, e ci riporta quindi al problema di stabilire l'equazione differenziale cui essa funzione soddisfa, quando sia assegnata l'energia potenziale $V(\mathbf{r},t)$.

2) L'equazione di Schrödinger.

L'equazione richiesta nel paragrafo precedente può essere facilmente trovata ove si osservi che la funzione $A(\mathbf{k})$ è indipendente dal tempo e che pertanto la sua derivata temporale parziale, deve essere nulla. Derivando dunque la (4.6) si ottiene l'equazione integrale

$$(\partial A / \partial t) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \int (\partial\psi / \partial t + i\omega\psi) \exp [-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] d^3\mathbf{r} = 0 \quad (4.7)$$

Questa può essere trasformata in un'equazione differenziale operando come segue. Ricordiamo che nel caso di una particella libera $E = (p^2/2m) + V$, $k = (2\pi/\lambda)$, $\lambda = h/p$, dove p è l'impulso e λ è la lunghezza d'onda. Allora

$p^2 = 2m(E-V)$, ricordo che $p = \hbar k \Rightarrow p = \hbar k = \sqrt{2m(E-V)}$ e che

inoltre $E = \hbar \omega$. Si ha quindi

$$\hbar^2 k^2 = 2m(\hbar \omega - V) \Rightarrow \omega = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V \right) \quad (4.8)$$

Questa espressione sostituita nella (4.7) fornisce, a meno del fattore inessenziale

$$(2\pi\hbar)^{-3/2}, \int [\partial\psi/\partial t + 1/\hbar (\hbar^2 k^2 / 2m + V) \psi] \exp [-i (\underline{k} \underline{r} - \omega t)] d^3r = 0 \quad (4.9)$$

Adesso , moltiplicando per $-i\hbar$, si ottiene la

$$\int [-i\hbar \partial\psi/\partial t + (\hbar^2 k^2 / 2m + V) \psi] \exp [-i (\underline{k} \underline{r} - \omega t)] d^3r = 0 \quad (4.10)$$

Considero l'integrale

$$\int (\hbar^2 k^2 / 2m) \psi \exp [-i \underline{k} \underline{r}] d^3r = - (\hbar^2 / 2m) (-ik)^2 \int \psi \exp (-i \underline{k} \underline{r}) d^3r$$

L'integrale al secondo membro , ottenuto portando fuori dal segno d'integrale il fattore $(\hbar^2 / 2m)$ e osservando che $k^2 = (-ik)^2$, può essere integrato per parti ,

considerando come fattore finito la parte ψ come fattore finito mentre invece $(-ik)^2 \exp (-i \underline{k} \underline{r})$ come fattore differenziale. Allora

$$- [(\hbar^2 / 2m) (-ik) \psi \exp (-i \underline{k} \underline{r})] + (\hbar^2 / 2m) \int (-i\hbar) \nabla \psi \exp (-i \underline{k} \underline{r}) d^3r \quad (4.11)$$

Adesso si nota che il termine in parentesi quadre è nullo perché una funzione ψ avente la struttura di una sovrapposizione di onde piane non è nulla localizzata solo in una regione piccola dello spazio , mentre l'integrale si estende all'infinito.

Integriamo ancora per parti la parte rimanente , si ha

$$[(\hbar^2 / 2m) \nabla \psi \exp (-i \underline{k} \underline{r})] - \int (\hbar^2 / 2m) \nabla^2 \psi \exp (-i \underline{k} \underline{r}) d^3r \quad (4.12)$$

dove osserviamo che anche qui, il termine in parentesi quadre è nullo per lo stesso motivo di cui sopra . Il termine in parentesi tonde non dipende da \underline{k} ma solo da \underline{r} e da t , onde l'equazione ha la forma

$$\int f(\underline{r}, t) \exp[-i(\underline{k}\underline{r} - \omega t)] d^3r = 0$$

Sostituendo i risultati ottenuti nella (4.7) abbiamo :

$$\int [-i\hbar \partial\psi / \partial t - (\hbar^2/2m) \nabla^2 \psi + V \psi] \exp[-i(\underline{k}\underline{r} - \omega t)] d^3r$$

L'esponenziale complesso a sua volta non si annulla mai , da cui ne segue la necessità che la $f(\underline{r}, t)$ sia nulla allo scopo di soddisfare l'equazione. Perveniamo così all'equazione differenziale (equazione di Schrödinger).

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(x,t) + V(x) \psi(x,t) = \frac{i\hbar}{\partial t} \psi(x,t)} \quad (4.13)$$

Questa equazione è valida per tutte le funzioni d'onda della forma (4.1) atte a descrivere i fenomeni ondulatori connessi con il moto dei sistemi microscopici. La struttura dell'equazione trovata è quella tipica di un'equazione delle onde con la differenza che essa contiene la derivata prima rispetto al tempo invece che della derivata seconda . Questo implica che mentre l'equazione per le onde elettromagnetiche ammette come soluzione in un mezzo dispersivo solo onde monocromatiche, l'equazione di Schrödinger ammette anche soluzioni che sono sovrapposizioni di onde monocromatiche.

3) Equazioni di continuità; interpretazione fisica delle funzioni d'onda.

Osserviamo che le soluzioni della (4.13) sono in generale funzioni complesse e che, denotando con ψ^* la complessa coniugata di ψ , il prodotto $\psi^*\psi$ soddisfa un'equazione di continuità .Infatti , la complessa coniugata della suddetta equazione è

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi^*(\underline{r},t) + V(x) \psi^*(\underline{r},t) = -\frac{i\hbar}{\partial t} \psi^*(\underline{r},t) \quad (4.14)$$

Moltiplicandola , a sinistra per ψ ed in modo analogo , moltiplicando la (4.13) per ψ^* e sottraendo le due equazioni risultanti si ottiene

$$(-\hbar^2/2m)(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*) = i\hbar(\psi^*\partial\psi/\partial t + \psi\partial\psi^*/\partial t)$$

che è identica alla seguente :

$$(-\hbar^2/2m)\nabla(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) = i\hbar\partial/\partial t(\psi^*\psi) \quad (4.15)$$

Ponendo adesso , $\rho = (\psi^*\psi)$ e $\underline{J} = - (i\hbar/2m)(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) = (\hbar/m)$

$\text{Im}(\psi^*\nabla\psi)$

L'equazione precedente diventa :

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla\underline{J} = 0 \quad (4.16)$$

che è l'equazione di continuità per la densità ρ e la densità di corrente \underline{J} . Questo fatto sembrerebbe confermare l'interpretazione fisica della funzione ψ data originariamente da Schrödinger e cioè il prodotto $\psi^*\psi$ rappresenta una densità di materia e quindi \underline{J} sarebbe una densità di corrente materia, come se la particella risultasse distribuita nello spazio con una densità data dal modulo al quadrato $|\psi|^2 = \psi^*\psi$. Tale interpretazione però non può essere fisicamente corretta in quanto le sue implicazioni sono contraddette dall'esperienza. La prima conseguenza di questa interpretazione è che cadrebbe il concetto di particella come punto materiale, mentre il comportamento dinamico delle particelle sotto l'azione di forze assegnate è proprio quello di punti materiali. La seconda conseguenza sarebbe che essendo la materia distribuita e non concentrata, comporterebbe nell'equazione di Schrödinger l'introduzione di altri termini dovuti all'interazione della particella con se stessa e con le altre. Risulta invece

dall'esperienza che il potenziale $V(\underline{r}, t)$ è sufficiente a spiegare i vari fenomeni in perfetto accordo con l'esperienza . . . Le precedenti considerazioni, insieme con un'analisi dettagliata dei fenomeni di diffrazione tipici delle particelle, ha condotto Born a una diversa interpretazione della funzione ψ . Secondo Born tale funzione ha il significato fisico di "un'ampiezza di probabilità". Questo vuol dire che il quadrato del modulo di ψ è la probabilità per unità di volume (densità di probabilità) che, osservando la particella al tempo t , la si trovi nell'elemento di volume compreso, fra \underline{r} e $\underline{r} + d\underline{r}$. Questa interpretazione si è, fino a questo momento, trovata in accordo con l'esperienza ed è pertanto universalmente accettata. In queste condizioni la "densità di materia" per una particella di massa m è la densità di corrente materia

$\rho_m = m\psi^*\psi$ e $J_m = (\hbar/m)(\psi^*\nabla\psi)$ è invece la densità di corrente di materia . Analogamente se la particella ha carica e (elettrone), la densità di carica e quella di corrente $\rho_e = e\psi^*\psi$ ed $J_e = (e/m)(\psi^*\nabla\psi)$

Poiché la particella in studio sicuramente deve trovarsi in qualche punto dello spazio, deve aversi

$$\int_{\tau} \psi^*\psi \, d\tau = 1 \quad (4.17)$$

che corrisponde appunto alla certezza matematica di trovare la particella in un punto qualunque del volume di τ in cui essa può muoversi. Le soluzioni dell'equazione di Schrödinger non hanno in generale questa proprietà, si ricorre pertanto al processo di "normalizzazione".

Vale a dire se ψ è una soluzione e se vale la relazione

$$\int_{\tau} \psi^*\psi \, d\tau = N \quad (4.18)$$

allora la funzione normalizzata sarà

$$\bar{\psi} = \frac{1}{\sqrt{N}} \psi \quad (4.19)$$

Il processo di normalizzazione non implica alcuna difficoltà, dal momento che, essendo l'equazione di Schrödinger omogenea in ψ , la funzione normalizzata $\bar{\psi}$ è ancora una soluzione. C'è piuttosto da osservare che, poiché ψ dipende in generale da t , anche N potrebbe dipendervi. Tuttavia, integriamo la (4.15) sulle variabili spaziali

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \int_{\tau} \nabla (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) d\tau = i\hbar \int \frac{\partial}{\partial t} \psi^* \psi d\tau \quad (4.20)$$

Applicando, al primo membro il teorema di Green (della divergenza)

$$-\frac{\hbar}{2m} \int_{\sigma} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) d\sigma = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \int_{\tau} \psi^* \psi d\tau \quad (4.21)$$

Il primo integrale così trasformato è il flusso di probabilità attraverso la superficie σ che limita il volume τ entro cui la particella può muoversi. Dunque, poiché la particella non può uscire da τ , il flusso attraverso σ è nullo. Ne segue

$$0 = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \int \psi^* \psi d\tau = i\hbar \frac{\partial N}{\partial t}$$

e si capisce che il termine sotto il segno d'integrale è il fattore di normalizzazione e non dipende dal tempo.

4) Normalizzazione della funzione d'onda.

Per completare il concetto di normalizzazione, prendiamo in considerazione l'equazione di Schrödinger e per semplicità, limitiamoci al caso unidimensionale, in cui la funzione d'onda $\psi(x, t)$ è una funzione di x e di t .

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x,t) + V(x) \psi(x,t) = i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) \quad (4.22)$$

Si è detto che il quadrato del modulo della funzione d'onda è proporzionale a una densità di probabilità⁵.

$$P(x_1, x_2) = N \int_{x_1}^{x_2} dx |\psi(x,t)|^2 \quad (4.23)$$

dove N è una costante indipendente da x., che si determina la costante N imponendo la condizione che la probabilità di trovare la particella *in qualche luogo* dev'essere uguale all'evento certo, ossia:

$$N \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi(x,t)|^2 = 1 \quad (4.24)$$

Ora, si può immaginare che l'integrale nella (4.23) non converga. Se così è, la costante N deve essere zero, e dall'equazione (4.22) consegue che la probabilità di trovare la particella in un intervallo finito arbitrario dev'essere anch'essa zero. Ciò però non ha alcun significato fisico e quindi, si ricava l'importante conclusione che, *la funzione d'onda di Schrödinger $\psi(x,t)$ dev'essere, per tutti i valori di t, una funzione di x a quadrato integrabile.*

Si supponga perciò che la funzione d'onda $\psi(x,t)$ sia a quadrato integrabile:

$$\psi_n(x,t) = \sqrt{N} \psi(x,t)$$

⁵ Distribuzione delle probabilità – Appendice B

Valgono le seguenti condizioni :

$$N \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi_n(x,t)|^2 = 1 ,$$

$$P(x_1, x_2) = N \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi_n(x,t)|^2 \quad (4.25)$$

e la densità, di probabilità, è perciò uguale al quadrato del modulo della funzione d'onda.

Una funzione d'onda che soddisfi la condizione (4.24) è detta *funzione d'onda normalizzata*, o *normalizzata a uno*.

Dimostreremo il seguente *teorema*:

Se $\psi(x,t)$ soddisfa l'equazione (4.13) e se $\psi(x,t)$ tende a zero "abbastanza rapidamente" al tendere di x a $+\infty$ o a $-\infty$, allora:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi_n(x,t)|^2 = 0 \quad .$$

Per dimostrare questo teorema , deriviamo sotto il segno d'integrale

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(x,t)|^2 = \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(x,t) \psi(x,t) = \psi^*(x,t) \frac{\partial}{\partial t} \psi(x,t) + \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(x,t) \psi(x,t) \quad (4.26)$$

L'equazione (4.13) fornisce un'espressione della derivata temporale di $\psi(x,t)$.

Per ottenere un'espressione analoga per la complessa coniugata $\psi^*(x,t)$ della funzione d'onda basta formare il complesso coniugato :

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi^*(x,t) = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi^*(x,t) + V(x) \psi^*(x,t) \quad (4.27)$$

dove $V(x)$ è una funzione reale. Eliminando ora le derivate temporali dalla (4.26) per mezzo della (4.13) e della (4.27), si ottiene la seguente (4.28):

$$\frac{\partial}{\partial t} |\psi(x,t)|^2 = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi - \psi \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi^* \right) = \frac{i\hbar}{2m} \left(\psi^* \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \psi - \psi \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} \psi^* \right)$$

In definitiva otteniamo la :

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} dx |\psi(x,t)|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \frac{\partial}{\partial t} |\psi(x,t)|^2 = \frac{i\hbar}{2m} \left[\psi^* \frac{\partial}{\partial x} \psi - \psi \frac{\partial}{\partial x} \psi^* \right]_{-\infty}^{+\infty} \quad (4.29)$$

Però, se la derivata della funzione d'onda (rispetto a x) resta limitata, allora l'espressione a destra nella (4.29) si annulla, poiché si è supposto che la funzione d'onda si annulli all'infinito. Perciò, il teorema è dimostrato e ne segue subito, che N è invero una costante indipendente da t. La funzione $\psi_n(x,t)$ è quindi una genuina funzione d'onda, cioè, una soluzione dell'equazione di Schrödinger. Questo porta a concludere dicendo che si può sempre formare una funzione d'onda normalizzata partendo da una data funzione d'onda fisica, e, si può scegliere di lavorare esclusivamente con funzioni d'onda normalizzate a uno.

4) Integrazione dell'equazione di Schrödinger .

Dal punto di vista analitico, l'equazione di Schrödinger è un'equazione differenziale del primo ordine in t posta in forma normale, del tipo :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = f(\psi, \nabla \psi, \nabla^2 \psi) \quad (4.30)$$

Allo scopo di eseguire la sua integrazione è quindi necessario conoscere la funzione d'onda all'istante iniziale $\psi(\mathbf{r}, 0)$. La conoscenza di quest'ultima funzione non può essere fatta che per via sperimentale, dato che rappresenta le condizioni iniziali del moto delle particelle in studio. E' quindi necessario conoscere la funzione d'onda all'istante iniziale $\psi(\mathbf{r}, 0)$. Le condizioni iniziali però

non possono essere stabilite misurando le coordinate all'istante iniziale , perché questo richiederebbe un trattamento classico del moto, che non ha senso per i sistemi microscopici. Comunque questa conoscenza non permette di determinare $\psi(\underline{r},0)$ ma la densità di probabilità deve essere intesa in senso statistico. Si immagini cioè di osservare coordinate di un gran numero di particelle identiche , fra loro non interagenti , nelle stesse condizioni iniziali; la probabilità che le coordinate di una data particella cadano all'interno di un elemento di volume r ed $r + dr$ è infatti proporzionale al numero al numero dei valori statistici che cadono in tale elemento di volume, diviso per l' elemento di volume stesso; la normalizzazione rende poi questo risultato statistico indipendente dal numero dei sistemi osservati. Bisogna tenere conto che questo processo fornisce solo $\psi^*\psi$, che rappresenta una densità di probabilità , per ottenere la $\psi(\underline{r},0)$, bisogna adoperare degli strumenti matematici adeguati di cui ci occuperemo successivamente , riprendendo questo argomento . Comunque, in questa fase , ammesso che sia nota la funzione $\psi(\underline{r},0)$, è possibile conoscerla in qualunque istante successivo t . Infatti la sua derivata è calcolabile mediante l'equazione di Schrödinger all'istante $t = 0$. La conoscenza di tale derivata permette di calcolare $\psi(\underline{r},t)$ a qualunque istante successivo mediante lo sviluppo in serie di Taylor

$$\psi(\underline{r},t) = \psi(\underline{r},0) + \left(\frac{\partial \psi}{\partial t} \right)_0 t + \dots$$

Ricordiamo a questo scopo che tale sviluppo è univoco ed indipendente dall'istante scelto come istante iniziale, poiché il processo di normalizzazione è indipendente dal tempo.

5) Stati stazionari e loro equazione .

Il contributo di Schrödinger fu quello di dimostrare che se, il modello ondulatorio della materia viene preso sul serio esiste un modo sistematico e naturale di “quantizzare”. Egli rilevò che la sua equazione d’onda ha , in condizioni opportune , soluzioni che descrivono *onde stazionarie*, e associò queste soluzioni agli stati stazionari degli atomi .

L’integrazione dell’equazione di Schrödinger rispetto al tempo può essere eseguita esattamente in un notevole caso fisico e precisamente quello in cui la particella è soggetta a forze conservative in senso stretto : *in tal caso il potenziale è indipendente dal tempo onde l’equazione di Schrödinger diventa separabile.*

Basta infatti porre $\psi(\mathbf{r},t) = \chi(t) \phi(\mathbf{r})$ e sostituire . Si ottiene facilmente

$$\frac{1}{\phi} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} = i\hbar \frac{1}{\chi} \frac{\partial}{\partial t} \quad (4.31)$$

Poichè il primo membro non dipende da t mentre il secondo non dipende da \underline{r} , i due membri

devono separatamente essere uguali ad una costante, diciamo E.

Si ottengono quindi le due equazioni :

$$(4.32) \left\{ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right\} \phi = E_\phi \quad i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = E_\chi \quad (4.33)$$

La (4.33) é facilmente integrabile per cui si trova $\chi = \exp[(-i/\hbar) Et]$ da cui risulta, mediante analisi dimensionale, che E è un’energia . A sua volta la (4.32) si può scrivere

$$\nabla^2 \phi + \frac{2m}{\hbar^2} (E-V)\phi = 0 \quad (4.34)$$

che è l'equazione di Schrödinger per gli stati stazionari; concludiamo pertanto che E è l'energia totale della particella. Le funzioni $\phi(\underline{r})$ sono comunque designate come “*stati stazionari*” ma la parola stazionario non deve far pensare ad una indipendenza del tempo. La funzione d'onda del sistema non è infatti la $\phi(\underline{r})$ ma la soluzione dell'equazione completa $\psi(r,t)$. In questo caso però, a causa della separabilità della funzione ψ , la densità di probabilità non dipende dal tempo. Infatti, per ogni stato stazionario si ha $\psi^* \psi \equiv \phi^* \phi$. La funzione ϕ ha quindi un particolare significato fisico: il quadrato del suo modulo $\phi^* \phi$ è la densità di probabilità di trovare la particella fra r e $r + dr$ quando la sua energia sia E .

6) Integrazione degli stati stazionari .

L'equazione degli stati stazionari che descrive il moto dei sistemi conservativi è di importanza fondamentale. Essa, dal punto di vista analitico, è un'equazione differenziale alle derivate parziali del secondo ordine, i cui coefficienti dipendono dal parametro E . Un'equazione di questo tipo è designata nella fisica-matematica come “*equazione agli autovalori*”, dato che il problema di trovare le soluzioni è legato a quello di determinare i valori di E , o “*autovalori*” per i quali l'equazione ammette soluzione. Le soluzioni corrispondenti ad un dato autovalore sono chiamate “*autofunzioni*”. È bene notare che l'esistenza degli autovalori non dipende affatto dalla struttura matematica dell'equazione, bensì dalla necessità che le soluzioni soddisfino determinati requisiti analitici. Questi requisiti non sono affatto arbitrari ma scaturiscono dalla necessità che le autofunzioni siano adatte ad essere interpretate fisicamente come ampiezze di probabilità. Per conseguenza le proprietà analitiche di ogni autofunzione devono essere:

- a) Continuità di ϕ insieme con le sue derivate prime: sono eventualmente ammissibili solo dove il potenziale $V(\underline{r})$ è discontinuo. Tale condizione analitica è ovvia, dal momento che le autofunzioni devono essere soluzioni di un'equazione del secondo ordine.
- b) Integrabilità del quadrato del modulo ϕ : Questa condizione deriva dalla necessità fisica che ϕ sia normalizzabile e che sia quindi finito l'integrale $\int_{\tau} \phi^* \phi$ esteso a tutto lo spazio in cui la particella può muoversi. Perché ciò sia possibile occorre che ϕ si annulli all'infinito almeno come $1/r$. Se però il volume τ non si estende all'infinito, basta che ϕ sia periodica sul contorno
- c) Il valore della densità di probabilità deve essere unico in ogni punto dello spazio. La funzione densità di probabilità è in questo spazio è quindi monodroma.

Le condizioni sopra elencate fanno sì che l'equazione degli stati stazionari ammetta soluzioni solo per un ben determinato insieme di autovalori. Quest'insieme può essere discreto, ed i corrispondenti autovalori saranno designati con un indice E_1, E_2, E_n , oppure può essere continuo. Il numero degli autovalori, oltre al loro valore numerico, dipendono dalla struttura dell'energia potenziale. In questo contesto verranno esaminate dettagliatamente le caratteristiche generali dell'equazione degli stati stazionari e dei suoi autovalori ed autofunzioni dettagliatamente per il caso unidimensionale.

7) Proprietà delle autofunzioni.

Definiamo "spettro" di autovalori, l'insieme dei valori di E per cui l'equazione degli stati stazionari ammette soluzioni fisicamente accettabili. Lo

spettro più generale è composto da un insieme discreto di autovalori ed in più di uno spettro continuo fra due valori definiti di E , diciamo E_{\min} , E_{\max} .

Le autofunzioni corrispondenti agli autovalori discreti saranno indicate con $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$, mentre quelle appartenenti agli autovalori che giacciono nello spettro continuo saranno indicate con $\phi(E)$. Per studiare questi sistemi stazionari la teoria dei sistemi ci fornisce due teoremi fondamentali che legano gli autovalori e le autofunzioni.

Teorema 1: *Le autofunzioni appartenenti a differenti autovalori sono fra loro ortogonali.*

Ovvero, se ϕ_n e ϕ_m sono le autofunzioni in questione, appartenenti agli autovalori E_n e E_m rispettivamente, è

$$\int \phi_m^* \phi_n d\tau = 0 \quad (4.35)$$

In fatto che ϕ_m e ϕ_n sono autofunzioni dell'equazione degli stati stazionari significa che

$$\nabla^2 \phi_n + \frac{2m}{\hbar^2} (E_n - V) \phi_n = 0 \quad (4.36)$$

$$\nabla^2 \phi_m^* + \frac{2m}{\hbar^2} (E_m - V) \phi_m^* = 0 \quad (4.37)$$

Moltiplichiamo la prima equazione per ϕ_m^* e la seconda per ϕ_n , sottraiamo le equazioni risultanti e integriamo su tutto il volume. Abbiamo il seguente risultato:

$$\int (\phi_m^* \nabla^2 \phi_n - \phi_n \nabla^2 \phi_m^*) d\tau = \frac{2m}{\hbar^2} (E_m - E_n) \int \phi_m^* \phi_n d\tau$$

Ora, il primo membro di questa relazione è nullo poiché, per il teorema di Green, si può scrivere

$$\int (\phi_m^* \nabla \phi_n - \phi_n \nabla \phi_m^*) d\sigma = \frac{2m}{\hbar^2} (E_m - E_n) \int \phi_m^* \phi_n d\tau$$

dove σ è la superficie che limita il volume τ . Un simile integrale, si annulla su σ a causa delle proprietà analitiche della ϕ , onde restiamo con la relazione

$$0 = \frac{2m}{\hbar^2} (E_m - E_n) \int \phi_m^* \phi_n d\tau$$

Per ipotesi, $E_m \neq E_n$, allora ne segue che

$$\int \phi_m^* \phi_n d\tau = S_{mn} \int \phi_m^* \phi_n d\tau = 0$$

che implica l'ortogonalità di ϕ_m e ϕ_n (c.v.d.).

Teorema 2: L'insieme di tutte le autofunzioni dell'equazione degli stati stazionari è completo.

Questo vuol dire che, se $f(\underline{r})$ è una funzione a quadrato integrabile, essa è sempre esprimibile come combinazione lineare delle autofunzioni nella forma

$$f(\underline{r}) = \sum_n a_n \phi_n \quad (4.38)$$

Moltiplichiamo infatti l'espressione $f(\underline{r})$ sopra data per ϕ_m^* ed integriamo

$$\int f(\underline{r}) \phi_m^* d\tau = \sum_n \int \phi_n \phi_m^* d\tau \quad (4.39)$$

In base al teorema 1 tutti gli integrali al secondo membro sono nulli tranne quello con $n = m$ che, se la ϕ sono normalizzate, è uguale, ad 1. Concludiamo dunque che

$$a_m = \int f(\underline{r}) \phi_m^* d\tau \quad (4.40)$$

che determina completamente la combinazione lineare richiesta.

I due teoremi possono essere sintetizzati nell'affermazione che:

“Quando l'equazione degli stati stazionari ha il solo spettro discreto, l'insieme delle sue autofunzioni è ortonormale completo. Se lo spettro è invece continuo, l'insieme delle autofunzioni è ancora ortogonale è completo, ma non più normalizzabile.

8) Studio dell'equazione di Schrödinger .

Scriviamo l'equazione (4.13) nella forma:

$$\phi'' + [\varepsilon - v(x)] \phi = 0 \quad (4.41)$$

con ε un numero reale arbitrario e non un autovalore. Poniamo :

$$\varepsilon = \frac{2m}{\hbar^2} E, \quad v(x) = \frac{2m}{\hbar^2} V(x).$$

Ora in ogni intervallo in cui $v(x)$ sia analitica, esiste ed è unica la soluzione dell'equazione (4.41) che in un punto arbitrario dell'intervallo, assume, insieme alla sua derivata, valori prestabiliti. Tali valori prestabiliti sono le cosiddette “condizioni iniziali”. La soluzione, è anch'essa una funzione analitica, i cui zeri sono isolati, in generale complessa. Dividiamo ora l'intervallo di integrazione in due regioni: la “regione classica”, in cui $\varepsilon > v(x)$ e quella “non classica” in cui $\varepsilon < v(x)$. Si osserva considerando il fatto che la differenza $\varepsilon - v(x)$ che esprime l'energia cinetica, è positiva nella prima regione e negativa nella seconda, che la particella classica può muoversi nella prima regione ma non può accedere nella seconda.

Studiando l'andamento della ϕ , partendo dalla sua derivata seconda $\phi'' = [v(x) - \varepsilon] \phi$, si capisce che ϕ e la sua curvatura hanno lo stesso segno nella regione non classica ma segno opposto in quella classica. Questo significa che ϕ

è monotona nella prima regione , ed oscilla nella seconda ; i punti in cui si annulla sono punti di flesso .

Queste affermazioni dedotte dallo studio della derivata seconda di ϕ , possono essere confermate dimostrando alcune proprietà matematiche .

Nella regione “non classica “ ($\varepsilon < v(x)$) valgono le seguenti proprietà :

1) La funzione $\phi(x)$ non può avere più di uno zero nella regione non classica .

Dim . : Supponiamo che la ϕ si annulli in x_1 ce che esiste un x_2 anch'esso zero per la ϕ . Supponiamo che la $\phi(x)$ sia positiva in (x_1, x_2) .

Dalla (4.41) si ricava $\phi'' = [v(x) - \varepsilon] \phi$ ed integrando tra x_1 e x_2 si ottiene

$$\phi'(x_2) - \phi'(x_1) = \int_{x_1}^{x_2} [v(x) - \varepsilon] \phi \, dx \quad (4.42)$$

La ϕ è positiva in (x_1, x_2) sicché il secondo membro è positivo ; però nei due punti x_1 e x_2 la ϕ si annulla ; quindi $\phi'(x_1) > 0$ $\phi'(x_2) < 0$ cioè nei due punti la derivata seconda cambia di segno , in primo membro è negativo, ciò porta ad una contraddizione. Dunque nella regione non classica ϕ non può avere altri zeri oltre x_1 .

2) La funzione $\phi(x)$ è monotona .

Infatti integrando fra x_1 ed un generico $x > x_1$:

$$\phi'(x) = \phi'(x_1) + \int_{x_2}^{x_1} [v(x) - \varepsilon] \phi \, dx = \phi'(x_1) + f(x)$$

$$\text{diventa } \phi'(x) = \phi'(x_1) + \int_{x_1}^{x_2} [v(x) - \varepsilon] \phi \, dx = \phi'(x_1) + f(x)$$

Adesso prendendo un x_3 con $x_1 < x_2 < x_3$ ed $\int_{x_2}^{x_3}$ integriamo ancora tra x_2 e x_3

$$\phi(x_3) - \phi(x_2) = \phi'(x_1) (x_3 - x_2) + \int_{x_3}^{x_2} f(x) \, dx .$$

Dunque se $\phi(x_1) = 0$ e $\phi'(x_1) > 0$, il secondo membro è positivo, da cui $\phi(x_3) \geq \phi(x_2)$ e pertanto la funzione ϕ è crescente a destra di uno zero in cui la derivata è positiva. Analogamente è possibile dimostrare che ϕ è decrescente a destra di uno zero. Siamo in presenza di funzioni che hanno un comportamento tipico delle *funzioni esponenziali*.

Nella regione "classica" ($\varepsilon < v(x)$), la prima proprietà sopra dimostrata non è valida. Infatti se $\phi(x)$ si annulla in due punti x_1 e x_2 ed è positiva in questo intervallo non si ha alcuna contraddizione. In quanto in questo caso, entrambi i membri della (4.42) sono negativi. Inoltre se x_1 e x_2 sono due punti stazionari di ϕ , occorre che essa si annulli almeno una volta nell'intervallo (x_1, x_2) . In questo caso il primo membro della (4.42) deve essere zero e quindi nell'intervallo (x_1, x_2) la ϕ cambia di segno. Dunque nella regione classica gli zeri ed i punti stazionari sono alternati, come è tipico delle funzioni oscillanti il cui prototipo è la funzione *sen(x)* per questo si dice che le soluzioni in questa regione sono di "tipo sinusoidale". Allora possiamo provare che:

Se ϕ_1 e ϕ_2 sono due soluzioni della (4.42) appartenenti allo stesso valore di ε ma a differenti funzioni di $v(x)$, ed è $v_2(x) > v_1(x)$ in tutto l'intervallo classico, allora ϕ_1 oscilla più rapidamente di ϕ_2 .

Dim.: Tenendo conto delle soluzioni ϕ_1 e ϕ_2 scriviamo

$$\phi_1'' + [\varepsilon - v_1(x)]\phi_1 = 0$$

$$\phi_2'' + [\varepsilon - v_1(x)]\phi_2 = 0$$

Moltiplichiamo la prima per ϕ_2 , la seconda per ϕ_1 , sottraiamo ed integriamo fra x_1 ed x_2

$$\phi_1(x_2)\phi_2'(x_2) - \phi_1(x_1)\phi_2'(x_1) = \int_{x_1}^{x_2} (v_2 - v_1)\phi_1\phi_2 dx.$$

Supponiamo che la ϕ_2 sia positiva in questo intervallo, allora $\phi'_2(x_1) > 0$ e $\phi'_2(x_2) < 0$. Questo è quanto volevamo dimostrare, infatti se ϕ_1 non si azzerasse in (x_1, x_2) il secondo membro sarebbe positivo ed il primo negativo. Quanto visto conferma che la ϕ_1 ha almeno uno zero fra due zeri consecutivi.

La conseguenza di questo fatto è che se l'energia potenziale $v(x)$ viene sostituita da un suo massimo M , la soluzione corrispondente allo stesso valore ε oscilla meno rapidamente. Se invece si sostituiscono col minimo di $v(x)$ m , la corrispondente soluzione ϕ oscilla più rapidamente.

Scriviamo le equazioni con queste sostituzioni e le relative soluzioni:

$$\begin{aligned} \phi''_M + [\varepsilon - M] \phi_M &= 0 & \Rightarrow & \phi_M = \text{sen} [(\varepsilon - M)^{1/2} (x - C)] \\ \phi''_m + [\varepsilon - m] \phi_m &= 0 & & \phi_m = \text{sen} [(\varepsilon - m)^{1/2} (x - C)] \end{aligned}$$

con C costante di integrazione.

Gli zeri, nel caso di ϕ_M e nel caso di ϕ_m , hanno una distanza rispettivamente pari a $\pi / (\varepsilon - M)^{1/2}$ e $\pi / (\varepsilon - m)^{1/2}$.

In ogni caso, in ogni intervallo classico finito può esistere solo un numero finito di zeri della soluzione $\phi(x)$, a condizione che $v(x)$ sia limitata ed in questo caso il numero degli zeri di ϕ tende a diventare infinito al crescere di ε .

9) Degenerazione.

Il fenomeno della degenerazione consiste nel fatto che, per un dato valore di ε , esistono due o più soluzioni della (4.42) che siano fra loro linearmente indipendenti. La teoria matematica delle equazioni differenziali dice che un'equazione del secondo ordine ammette sempre due soluzioni linearmente indipendenti, diciamo ϕ_1 e ϕ_2 . La condizione di indipendenza lineare, cioè $C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2 = 0 \Leftrightarrow C_1 = C_2 = 0$ può essere ricavata derivando la precedente relazione, otteniamo un sistema del tipo:

$$\begin{cases} C_1 \phi_1 + C_2 \phi_2 = 0 \\ C_1 \phi'_1 + C_2 \phi'_2 = 0 \end{cases}$$

Per l'indipendenza di ϕ_1 e ϕ_2 occorre che esista soltanto la soluzione nulla, per cui il determinante dei coefficienti del sistema deve essere ovunque diverso da zero.

$$W = \begin{vmatrix} \phi_1 & \phi_2 \\ \phi'_1 & \phi'_2 \end{vmatrix} = \phi_1 \phi'_2 - \phi_2 \phi'_1 \neq 0 \quad (4.43)$$

La nostra ipotesi di partenza è che ϕ_1 e ϕ_2 sono soluzioni della (4.42) appartenenti allo stesso valore di ε , si scrivono le

1. $\phi''_1 + [\varepsilon - v_1(x)]\phi_1 = 0$
2. $\phi''_2 + [\varepsilon - v_1(x)]\phi_2 = 0$

da cui moltiplicando la prima per ϕ_2 , la seconda per ϕ_1 , e sottraendo si trova:

$$\phi_2 \phi''_1 - \phi_1 \phi''_2 = \frac{d}{dx} (\phi_2 \phi'_1 - \phi_1 \phi'_2) = \frac{dW}{dx} = 0$$

il determinante W è indipendente da x .

Ora se ϕ_1 e ϕ_2 sono due soluzioni degeneri linearmente indipendenti, l'integrale generale della (4.40) può essere espresso come combinazione lineare di esse. In altre parole ϕ_1 e ϕ_2 formano un insieme completo, infatti l'integrale in questione è univocamente determinato assegnando il suo valore e quello della sua derivata in un punto qualunque, diciamo x_1 . Deve allora essere

$$\phi(x_1) = C_1 \phi_1(x_1) + C_2 \phi_2(x_1)$$

$$\phi'(x_1) = C_1 \phi'_1(x_1) + C_2 \phi'_2(x_1)$$

e questo sistema è risolvibile in quanto per l'indipendenza lineare delle due funzioni il suo determinante è diverso da zero . Si sottolinea perciò che la degenerazione è un fenomeno matematicamente necessario per poter individuare l'integrale soluzione della (4.42).

Individuato l'integrale, bisogna adesso verificare che la soluzione ϕ , sia idonea a rappresentare una densità di probabilità , in altre parole adesso dobbiamo vedere se la soluzione trovata è fisicamente accettabile e considerare nelle due regioni , cosa avviene per $x = +\infty$.

10) Definizione di soluzione fisicamente accettabile .

La condizione affinché la soluzione ϕ , sia idonea a rappresentare una densità di probabilità è che ϕ sia normalizzabile cioè deve esistere l'integrale

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi^* \phi dx .$$

Questo richiede che $\phi \rightarrow 0$ per $|x| \rightarrow \infty$. Supponiamo che ϕ sia un'autofunzione corrispondente ad un autovalore ε e che soddisfi a tutte le condizioni analitiche per le autofunzioni . Occorre distinguere due casi .

1. Il punto $x=+\infty$ cade nella zona "non classica" . Ammettiamo che la funzione $\varepsilon-v(x)$ abbia un solo zero , quindi la soluzione , diciamo ϕ_1 deve annullarsi per $x \rightarrow +\infty$. Ciò però non può accadere , perché se ciò avvenisse allora $|\phi_2 \phi_1' - \phi_1 \phi_2'|$ si annullerebbe per $x \rightarrow +\infty$. Dunque non esiste un'altra funzione ϕ_2 linearmente indipendente da ϕ_1 , non si ha degenerazione. Allo stesso risultato si giunge per $x \rightarrow -\infty$.
2. Il punto $x=+\infty$ cade nella zona "classica" . Esistono allora ϕ_1 e ϕ_2 fra loro indipendenti e di tipo sinusoidale ; dunque si ha necessariamente degenerazione.

3. Anche in questo caso , si giunge allo stesso risultato, per $x \rightarrow -\infty$.

Se $v(x)$ si mantiene finito per $x \rightarrow \infty$ si possono avere entrambi i casi esaminati sopra a secondo del valore di ϵ . Ad esempio nel problema fisico del gradino⁶ di potenziale , si ha la degenerazione per $E > V_0$ mentre nel problema della barriera di potenziale , il punto $x = \infty$ cade sempre nella zona classica onde si ha una doppia degenerazione per qualunque valore di E .

Con queste basi , abbiamo già un modello matematico funzionale che può essere applicato a fenomeni microscopici; nel capitolo VII infatti come esempio, applicheremo quanto visto , al caso del problema del gradino e dell'oscillatore armonico , un problema fisico di notevole importanza perché applicabile a livello microscopico a molti fenomeni .

In questo capitolo abbiamo risolto l'equazione di Schrödinger nel caso stazionario , in cui il sistema è soggetto a forze conservative , ed il potenziale è indipendente dal tempo. In seguito rimuoveremo questa limitazione ampliando il modello fisico – matematico.

⁶ Vedi cap. VII– Applicazione della Teoria

V – FONDAMENTI DI MECCANICA QUANTISTICA

Rispetto alla fisica classica, che descrive accuratamente oggetti macroscopici, la teoria quantistica presenta alcuni aspetti e descrive effetti che sono fortemente contro-intuitivi e sorprendenti, ma proprio per questo affascinanti. Cominciamo da quello che in sostanza è il più fondamentale di tutti. In fisica classica, noi descriviamo gli oggetti attribuendo loro delle proprietà che hanno valori numerici precisi: una posizione nello spazio, una velocità, una energia, eccetera. Queste grandezze si possono trattare come se avessero un'esistenza oggettiva, sono misurabili senza interferire con il loro preesistente valore. Ci sono poi delle leggi che ci mettono in grado di prevedere come, sulla base di forze esterne o autonomamente, queste proprietà si evolvono nel tempo. In questo modo, ciascuna proprietà viene ad avere un valore preciso in ogni istante, un valore che è prevedibile esattamente. Tutto ciò cambia drasticamente nella meccanica quantistica, che ci pone di fronte una incertezza intrinseca: un oggetto quantistico, lasciato a se stesso, *non ha* in generale un valore preciso di una determinata proprietà, addirittura non ha nemmeno *una posizione* precisa (in un qualsiasi istante di tempo). Risulta che un valore preciso viene ad esistere coerentemente soltanto quando un osservatore *misura* il valore di quella proprietà. E la cosa più sorprendente, che dimostra la qualità intrinseca di questa indeterminatezza, è che misure della stessa proprietà effettuate in condizioni *identiche* danno normalmente risultati *diversi*.

1) Postulati della Meccanica Quantistica .

Possiamo adesso enunciare i seguenti postulati che vengono generalmente chiamati “postulati della meccanica quantistica” .

1. Il moto e tutte le proprietà di un sistema fisico in un determinato stato dinamico sono descritte da una quantità ausiliaria detta **funzione d'onda** $\psi(\xi, t)$. Questa è una funzione complessa, monodroma e continua di un insieme completo di coordinate indipendenti del sistema, che denotiamo collettivamente con il simbolo ξ , e il tempo t . La variabile individua i punti di uno spazio astratto detto *spazio delle configurazioni*, i termini "funzione d'onda" e "stato" sono da considerarsi dei sinonimi.
2. In ogni istante l'integrale $\int_a^b |\psi(\xi, t)|^2 d\xi$ è proporzionale alla probabilità che nello stato descritto da ψ , il sistema si trovi all'interno del volume di spazio delle configurazioni limitato da a e b .
3. Vale il **principio di sovrapposizione degli stati** secondo cui:
 - a) Se la funzione d'onda viene moltiplicata per un arbitrario numero complesso diverso da zero, la nuova funzione descrive il medesimo stato del sistema.
 - b) Se in determinate condizioni il sistema può esistere in due distinti stati ψ_1 e ψ_2 , esso può anche esistere, nelle stesse condizioni, anche in qualsiasi stato $a_1\psi_1 + a_2\psi_2$ dove a_1 e a_2 sono numeri complessi arbitrari.
4. Lo stato di moto libero, cioè non soggetto a forze, di una particella non relativistica di massa m , quantità di moto di p ed energia $E = p^2/2m$ è descritto da una onda piana $\psi_k(r, t) = Ae^{(ikr - \omega t)}$ dove $\omega = E / \hbar$, $k = p / \hbar$ e \hbar è la costante di Planck.

Le soluzioni dell'equazione di Schrödinger, sono elementi di uno **spazio vettoriale**⁷ rispetto al campo di complessi \mathbb{C} che indichiamo con $H(+,*)$, dove il prodotto scalare è l'integrale di sovrapposizione $\langle \phi | \psi \rangle$. Esse inoltre costituiscono una base ortonormale⁸ per questo spazio vettoriale che in sostanza non è altro che uno **spazio di Hilbert**.

2) Lo Spazio di Hilbert .

Consideriamo uno spazio vettoriale H sul corpo dei complessi \mathbb{C} , in questo spazio vettoriale introduciamo un'operazione che chiameremo prodotto interno, che denotiamo in questo modo

$$(x,y) \text{ oppure } (x | y) \text{ con } f,g \in H$$

che è un' applicazione definita in $H \times H \rightarrow \mathbb{C}$ e soddisfa i seguenti assiomi :

1. $(x,x) \geq 0 \quad \forall x \in H$
2. $(x,x) = 0 \Leftrightarrow x = \theta_H$ con θ_H l'elemento neutro dello spazio H
3. $(x,y) = (y,x) \quad \forall x,y \in H$ indichiamo con (y,x) il coniugato del numero complesso
4. $(x+y,z) = (x,z) + (y,z) \quad \forall x,y,z \in H$
5. $(\alpha x, y) = \alpha(x,y) \quad \forall \alpha \in \mathbb{C} \text{ e } \forall x,y \in H$

Il prodotto interno definito negli Spazi di Hilbert, gode delle seguenti proprietà .

- a) $(\theta_H, y) = 0 \quad \forall y \in H$ e θ_H elemento neutro di H
- b) $(x, \alpha y) = \alpha(x,y) \quad \forall \alpha \in \mathbb{C} \text{ e } \forall x,y \in H$
- c) $(x, y+z) = (x,y) + (x,z) \quad \forall x,y,z \in H$
- d) Vale la disuguaglianza di Schwartz : $|(x,y)| \leq (x,x)^{1/2} (y,y)^{1/2} \quad \forall x,y \in H$

⁷ H è un gruppo additivo rispetto all'operazione '+', mentre il prodotto '*' tra gli elementi di H e gli elementi del campo numerico \mathbb{C} gode delle proprietà distributiva ed associativa .

⁸ Teorema 1 (pag. 45) .

In uno spazio vettoriale con prodotto interno è possibile definire l'applicazione

$$\|x\|_H \rightarrow (x,x)^{1/2}$$

L'applicazione $\|\cdot\|_H : H \rightarrow \mathfrak{R}^+$ è una norma che gode delle seguenti proprietà

:

- a) $\|x\|_H \geq 0$
- b) $\|x\|_H = 0 \Leftrightarrow x = 0$
- c) $\|x+y\|_H \leq \|x\|_H + \|y\|_H$
- d) $\|\lambda x\|_H = |\lambda| \|x\|_H \quad \forall \lambda \in \mathbb{C} \text{ e } \forall x \in H$

L'Analisi Matematica dimostra inoltre che lo Spazio di Hilbert oltre che essere normato, è completo rispetto alla convergenza in norma ; in definitiva è uno spazio di Banach rispetto alla norma.

3) Definizioni formali .

Tenendo presenti le definizioni e le proprietà sopra enunciate, possiamo dire che in meccanica quantistica , lo spazio rappresentativo per i fenomeni , (lo spazio di Hilbert) , é costituito da un insieme di funzioni delle stesse variabili , $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ ed eventualmente del tempo , che siano a quadrato integrabile . Se le ξ possono assumere valori continui , allora abbiamo

$$\boxed{\int |f(\xi,t)|^2 d^n \xi < \infty} \quad (5.1)$$

Questa è la condizione di essere a quadrato integrabile . Nel caso in cui le ξ assumono valori discreti $\xi^{(k)}$ allora la condizione diventa .

$$\sum_k |f(\xi^k, t)|^2 < \infty \quad (5.2)$$

Sia l'integrale che la somma si intendono estesi a tutto il campo di variabilità delle ξ , le funzioni che costituiscono lo spazio sono, in generale complesse.

E' definito il prodotto scalare di una funzione con se stessa e si dice norma di f al quadrato

$(f, f) = \|f\|^2$, questo é un numero reale, supposto sempre positivo. Due funzioni che hanno prodotto scalare nullo, si dicono "ortogonali".

Nel caso in cui le ξ hanno campo di variabilità continuo definiamo il prodotto scalare

$$(f, g) = \int f^*(\xi, t) g(\xi, t) d^n \xi \quad (5.3)$$

nel caso in cui hanno invece campo di variabilità discreto abbiamo invece:

$$(f, g) = \sum_k f^*(\xi^{(k)}, t) g(\xi^{(k)}, t) d^n \xi.$$

Si interpreta il prodotto $f f^*$ come la densità di probabilità che all'istante t le variabili ξ , da cui f dipende, siano comprese tra ξ_1 e $\xi_1 + d\xi_1$, ξ_2 e $\xi_2 + d\xi_2$, ξ_n e $\xi_n + d\xi_n$. Le ξ sono infatti un insieme di variabili indipendenti atte ad individuare lo stato del sistema, le $f(\xi, t)$ vengono dette funzioni di stato oppure vettori di stato.

Lo schema presentato sopra permette di rappresentare gli stati fisici di un sistema dinamico in maniera molto conveniente, questa rappresentazione però è incompleta, in quanto manca tutta una certa serie di operazioni eseguibili sulle funzioni di un dato spazio di Hilbert e per questo motivo iniziamo ad introdurre il concetto di operatore.

Si definisce "operatore" un simbolo che riassume una certa serie di operazioni eseguibili sulle funzioni di un dato spazio di Hilbert cioè :

$$\hat{\alpha} f = g$$

Dopo l'operazione si ottiene un elemento g appartenente ancora allo spazio .

Definiamo gli operatori lineari come quegli operatori definiti dalle proprietà seguenti :

$$\hat{\alpha}(f + g) = \hat{\alpha}f + \hat{\alpha}g$$

$$\hat{\alpha} c f = c \hat{\alpha} f$$

essendo c un numero complesso arbitrario e f e g due funzioni dello spazio di Hilbert .

Si può definire l'operazione di somma : $(\hat{\alpha} + \hat{\beta}) f = \hat{\alpha} f + \hat{\beta} f$.

Possiamo anche definire il prodotto tra due operatori , il significato della scrittura

$\hat{\alpha} \hat{\beta} f$ è che bisogna operare con $\hat{\beta}$ su f e poi con $\hat{\alpha}$. Questo fatto comporta

che non vale la proprietà commutativa del prodotto per gli operatori , ovvero

$$\hat{\alpha} \hat{\beta} f \neq \hat{\beta} \hat{\alpha} f$$

Quest'ultima relazione scritta nella forma $(\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha}) f = [\hat{\alpha}, \hat{\beta}] f \neq 0$, si

chiama “commutatore” il simbolo $[\hat{\alpha}, \hat{\beta}]$ che interviene in quest'ultima espressione. Se due operatori commutano scriveremo allora $[\hat{\alpha}, \hat{\beta}] = 0$.

Ad ogni operatore è possibile definire l'operatore “inverso” e “aggiunto”.

Si dice operatore inverso un operatore tale che $\hat{\alpha}\hat{\beta}f = \hat{\beta}\hat{\alpha}f = f$ e si dice che $\hat{\beta}$ è l'inverso di $\hat{\alpha}$ e si scrive $\hat{\beta} = \hat{\alpha}^{-1}$. Un operatore di cui si possa definire l'inverso è detto “non singolare”, in caso contrario si dice “singolare”, ne segue che un operatore è singolare se esiste almeno una funzione dello spazio di Hilbert su cui può agire tale che $\hat{\alpha}f = 0$.

Si definisce l'operatore aggiunto $\hat{\beta}$ o “coniugato hermitiano” di $\hat{\alpha}$, se

$$(\hat{\alpha}g, f) = (g, \hat{\beta}f) \text{ e si indica con } \hat{\alpha}^+.$$

Un operatore che coincide con il suo aggiunto, ossia tale che $\hat{\alpha} \equiv \hat{\alpha}^+$ si dice “autoaggiunto” o “hermitiano”. Per un operatore hermitiano, vale la relazione $(g, \hat{\alpha}f) = (\hat{\alpha}g, f)$.

È importante la seguente proprietà: “l'aggiunto del prodotto di due operatori è il

$$\text{prodotto degli aggiunti in ordine inverso} \quad (\hat{\alpha}\hat{\beta})^+ = \hat{\beta}^+ \hat{\alpha}^+$$

Infatti $(f, \hat{\alpha}\hat{\beta}g) = ((\hat{\alpha}\hat{\beta})^+f, g)$ ed è pure valida la

$$(f, \hat{\alpha}\hat{\beta}g) = (\hat{\alpha}^+f, \hat{\beta}g) = (\hat{\beta}\hat{\alpha}^+f, g);$$

dal confronto di queste ultime relazioni ne segue l'affermazione precedente relativa all'aggiunto del prodotto.

Si dimostra che se $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$ sono due operatori hermitiani, allora $\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha}$ come pure $i(\hat{\alpha}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{\alpha})$ sono hermitiani. Infatti

$$(\hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha})^{\dagger} = (\hat{\alpha}\hat{\beta})^{\dagger} + (\hat{\beta}\hat{\alpha})^{\dagger} = \hat{\beta}^{\dagger}\hat{\alpha}^{\dagger} + \hat{\alpha}^{\dagger}\hat{\beta}^{\dagger} = \hat{\alpha}\hat{\beta} + \hat{\beta}\hat{\alpha}$$

L'ultima relazione è conseguenza del fatto che $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$ sono hermitiani per cui la proprietà è dimostrata; la dimostrazione della seconda proprietà è analoga.

4) Autovalori ed Autofunzioni .

Riprendiamo l'equazione agli autovalori, che già abbiamo introdotto nella trattazione dei problemi stazionari. Visto che le soluzioni dell'equazione di Schrodinger, come abbiamo visto, godono delle proprietà caratteristiche degli elementi appartenenti allo spazio di Hilbert, la costruzione di un modello fenomenologico è strettamente legato all'applicazione delle proprietà degli operatori lineari, applicati a funzioni degli spazi di Hilbert. Se ϕ è una funzione appartenente allo spazio di Hilbert, su cui può agire un operatore $\hat{\alpha}$ si prende in considerazione l'equazione agli autovalori

$$\hat{\alpha}\phi = \lambda\phi \quad (5.4)$$

(dove λ è un numero generalmente complesso).

Osservazione :

1. Applicando un operatore lineare ad una generica funzione dello spazio di Hilbert , la funzione risultante è in generale , linearmente indipendente dalla funzione iniziale ;
2. L'insieme delle funzioni ϕ che sono soluzioni della (5.4) risulta invariante rispetto all'applicazione di un operatore , questo perché , ciò che accade è infatti di moltiplicare le funzioni dell'insieme per una costante.

Le funzioni ϕ vengono chiamate “funzioni proprie” o più comunemente “autofunzioni”, i numeri λ si dicono autovalori , detto ciò possiamo dare la dimostrazione di due teoremi importanti, in quanto la loro applicazione risulta indispensabile al momento di dare un'interpretazione fisica alle grandezze che intervengono nei fenomeni .

Teorema 1: Gli autovalori di un operatore hermitiano sono sempre numeri reali . Se infatti \hat{a} è un operatore hermitiano e ϕ è una sua autofunzione appartenente all'autovalore $\lambda \Rightarrow \hat{a}\phi = \lambda\phi$

Dim . . :

Moltiplicando scalarmente a sinistra per ϕ , si ottiene $(\phi, \hat{a}\phi) = \lambda(\phi, \phi)$, per definizione di prodotto scalare ⁹ segue che $(\hat{a}\phi)^* = \lambda(\phi, \phi)$, da questai ricava la forma equivalente :

$$(\phi, \hat{a}\phi)^* = \lambda(\phi, \phi)$$

Dal confronto con la relazione $(\phi, \hat{a}\phi) = \lambda(\phi, \phi)$ allora $(\phi, \hat{a}\phi)$ deve essere un numero reale , poiché a sua volta (ϕ, ϕ) è reale , ne segue la tesi .

⁹ Se $(f, g) = c$, allora $(cf, g) = c^*(f, g)$; $(f, cg) = c(f, g)$

Teorema 2: Le autofunzioni di un operatore hermitiano appartenenti a differenti autovalori sono fra loro ortogonali.

Dim. :

Se infatti $\hat{a}\phi_1 = \lambda_1 \phi_1$ e $\hat{a}\phi_2 = \lambda_2 \hat{a}\phi_1$, moltiplicando scalarmene la prima a sinistra per ϕ_2 e la seconda a destra per ϕ_1 si scrive :

$$(\phi_2, \hat{a}\phi_1) = \lambda_1 (\phi_2, \phi_1) \quad (5.5)$$

$$(\hat{a}\phi_2, \phi_1) = \lambda_2 (\phi_2, \phi_1) \quad (5.6)$$

La seconda, visto che l'operatore è hermitiano, si può scrivere nella forma

$$(\phi_2, \hat{a}\phi_1) = \lambda_1 (\phi_2, \phi_1) \quad (5.7)$$

Sottraendo la (5.7) dalla (5.6) si ottiene $0 = (\lambda_2 - \lambda_1) (\phi_2, \phi_1)$ e questo significa che il prodotto scalare tra le due funzioni è nullo, cioè esse sono ortogonali.

Introdotta l'ambiente e i necessari strumenti matematici allo sviluppo dello schema, possiamo passare alla sua applicazione.

5) Determinazione dello stato di un sistema .

Il concetto di stato in meccanica classica è assegnato quando siano noti i valori delle sue coordinate canoniche e dei relativi momenti coniugati all'istante di tempo che interessa, il risultato di una misura della variabile dinamica $F(q,p,t)$ è semplicemente il numero che si ottiene sostituendo nella sua espressione i valori di q, p , e t che individuano lo stato .

In meccanica quantistica, lo stato del sistema è dato da un appropriata funzione di stato.

Supponiamo allora che un sistema si trovi allo stato individuato dalla funzione ϕ , vogliamo per questo sistema misurare la variabile dinamica $F(q,p,t)$. Si costruisce l'operatore \hat{f} corrispondente ad F e si scrive l'equazione degli autovalori $\hat{f} \phi = \lambda \phi$.

Ora se ϕ coincide con una delle soluzioni dell'equazione, si dice che è un autostato di \hat{f} ed il corrispondente autovalore è il risultato della misura di F .

Quando il sistema si trova in uno stato arbitrario, se la variabile dinamica fisica F può essere misurata, il risultato è uno degli autovalori corrispondenti all'operatore, qualunque sia lo stato della misura, ripetendo la misura si ottiene un identico risultato. Si capisce allora che qualunque sia lo stato iniziale, il sistema, a causa della misura, si porta in un autostato di \hat{f} e vi rimane per tutto il tempo che non intervengono fattori esterni. Il salto da uno stato arbitrario ad un autostato è possibile se e solo se lo stato di partenza è linearmente dipendente dagli autostati di \hat{f} , cioè ϕ è esprimibile mediante la combinazione lineare $\phi = \sum_n a_n \phi_n$ dove $a_n = (\phi_n, \phi)$, quindi si conclude che la condizione analitica affinché una variabile dinamica sia sempre misurabile è che l'insieme dei suoi autostati sia completo e si dice che tale variabile è "osservabile".

Se gli autostati sono noti allora la condizione di completezza è facilmente

ricavabile :
$$\phi = \sum_n (\phi_n, \phi) \phi_n(\xi) \quad (5.8)$$

per cui in base alla (5.3) che definisce il prodotto scalare

$$(\phi_n, \phi) = \int \phi_n^*(\xi') \phi(\xi') d^n(\xi)$$

per cui sostituendo nella (5.8)

$$\phi(\xi) = \sum_n \int \phi_n^*(\xi') \phi(\xi') d^n(\xi) \phi_n(\xi) \Rightarrow \phi(\xi) = \int \phi(\xi') [\sum_n \phi_n^*(\xi') \phi_n(\xi)] d^n(\xi')$$

Poiché quest'ultima deve essere un'identità allora si trova la condizione analitica di completezza (5.9)

$$\sum_n \phi_n^*(\xi') \phi_n(\xi) = \delta(\xi' - \xi)$$

Nel caso in cui , le ϕ non sono note, o se ci sono infiniti autostati , come nel caso dell'oscillatore armonico , allora bisogna affidarsi all'intuizione fisica . E' stato detto che il processo di misura fa saltare il sistema da uno stato iniziale ad un autostato della variabile che si misura . In sostanza per misurare un osservabile , è necessario fare interagire il sistema con un apparecchio di misura e nel caso dei sistemi quantistici questa interazione non è trascurabile e perturba il sistema facendo in modo che il risultato sia sempre un autostato .

Si osserva però che se il sistema si trova già in una condizione di "autostato" allora la perturbazione connessa con la misurazione non modifica questo stato . Matematicamente ciò è dovuto al fatto che gli autostati di un osservabile sono "invarianti" per applicazione dell'operatore corrispondente.

VI - L'EVOLUZIONE DEGLI STATI NEL TEMPO

Dato un sistema quantistico dinamicamente definito tramite la sua hamiltoniana , si chiama variabile dinamica del sistema , ogni funzione delle coordinate canoniche e dei momenti coniugati del sistema oltre che del tempo . La corrispondenza tra gli operatori e le variabili dinamiche, in Meccanica Quantistica viene costruita secondo delle regole precise , che sono chiamate “rappresentazioni” . Dato un sistema di variabili dinamiche esistono diversi metodi, (praticamente infiniti) , per costruire una rappresentazione valida . La scelta del metodo dipende esclusivamente dal problema fisico che si vuole studiare. Gli schemi più noti ed utilizzati sono la rappresentazione di Heisenberg, la formulazione di Dirac, e la rappresentazione di Schrodinger . Nella nostra discussione rimarremo negli ambiti della metodologia di Schrödinger ed illustreremo proprio quest'ultima rappresentazione.

1) Rappresentazione di Schrödinger .

Abbiamo detto che si definisce rappresentazione una data regola per associare un operatore ad una data variabile dinamica .Per stabilire questa corrispondenza bisogna ricordare il concetto di parentesi di Poisson, ampiamente trattato in Appendice , e le proprietà collegate con gli operatori detti “commutatori” dimostrate nel capitolo precedente. Consideriamo dunque un sistema dinamico avente analogo classico, cioè tale le sue variabili dinamiche siano tutte derivabili in termini di coordinate canoniche e di momenti coniugati . Ricordiamo che le variabili canoniche relative al sistema hanno parentesi di Poisson¹⁰ , date da

¹⁰ Parentesi di Poisson – F.Borghese Istituzioni di Fisica Teorica pag. 63

$$\{q_i, q_j\} = \{p_i, p_j\} = 0$$

$$\{q_i, p_j\} = \delta_{ij}$$

i corrispondenti commutatori sono :

$$[\hat{q}_i, \hat{q}_j] = [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0$$

$$[\hat{q}_i, \hat{p}_j] = i \hbar \delta_{ij}$$

con \hat{q}_i e \hat{p}_j gli operatori corrispondenti rispettivamente alle variabili classiche q_i e p_j .

L'unica ipotesi necessaria a definire la rappresentazione è che le q formino da sole un insieme completo di osservabili¹¹ che commutano. I vettori di stato, in questo caso sono quindi delle funzioni di q , inoltre, ogni altra variabile dinamica che sia funzione solo delle q , deve avere un operatore corrispondente che è semplicemente una funzione delle q , intese come operatori di moltiplicazione.

Per quanto riguarda le \hat{p} , e le funzioni delle p consideriamo gli operatori differenziali $\partial/\partial q_j$ e cerchiamo quali siano le relazioni di commutazione con le q_i e fra loro.

Ricordiamo che un commutatore è un operatore che ha quindi senso solo quando è applicato ad un vettore di stato

$$\begin{aligned} [\partial/\partial q_j, q_i] \psi(q) &= (\partial/\partial q_j) q_i \psi(q) - q_i (\partial/\partial q_j) \psi(q) = \\ &= (\partial q_i / \partial q_j) \psi(q) + q_i (\partial \psi / \partial q_j) - q_i (\partial \psi / \partial q_j) = \delta_{ij} \psi(q) \end{aligned}$$

Ovvero

$$[\partial/\partial q_j, q_i] = \delta_{ij}$$

¹¹ Vedi Osservabile – cap. V pag. 64.

Inoltre

$$[\partial/\partial q_i, \partial/\partial q_j] \psi(q) = \partial^2 \psi / (\partial q_i \partial q_j) - \partial^2 \psi / (\partial q_j \partial q_i) = 0$$

cioè $[\partial/\partial q_i, \partial/\partial q_j] = 0$.

La conclusione è che gli operatori $-i\hbar \partial/\partial q_j$ soddisfano le stesse regole di commutazione con le q e fra loro cui soddisfano anche le p , pertanto si può accettare che l'operatore associato p sia ;

$$p_i = -i\hbar \partial/\partial q_j .$$

Riepilogando ,la rappresentazione di Schrodinger fa corrispondere ad ogni variabile dinamica classica $F(q,p)$ un operatore di derivazione

$$F(q,p) \rightarrow F(q, -i\hbar \partial/\partial q)$$

Che agisce su vettori di stato che dipendono dalle q , le coordinate canoniche del sistema .

In particolare considerando la hamiltoniana stazionaria della particella

$$H(q,p) = - 1/2m p^2 + V(\mathbf{r})$$

Ad essa corrisponde l'operatore " hamiltoniano "

$$\hat{H}(q,p) = - 1/2m \nabla^2 + V(\mathbf{r})$$

La cui equazione agli autovalori

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Coincide con l'equazione per gli stati stazionari .

2) Legge di evoluzione delle funzioni di stato .

La rappresentazione di Schrodinger , come si è visto ha la sua base di partenza nel formalismo delle parentesi di Poisson e consente di ricavare la legge con cui le funzioni di stato si evolvono nel tempo . Supponiamo , sia valida l'ipotesi vista nel paragrafo precedente e cioè che le q formino da sole un insieme

completo di osservabili che commutano di modo che i vettori di stato sono esprimibili come funzioni delle sole q , diciamo $\psi(q)$. Vogliamo vedere come si trasforma un vettore di stato $\psi(q)$ quando una delle coordinate da cui dipende, per esempio q_1 , viene traslata di un tratto δq_1 . Indicando con $\psi_d(q)$ lo stato traslato si ha, per definizione

$$\psi_d(q) = \psi(q_1 - \delta q_1)$$

e resta comunque sottintesa la dipendenza dalle altre q .

Da un punto di vista fisico, se tutto il sistema viene traslato, tutte le relazioni fra stati ed operatori devono rimanere invariate in seguito alla traslazione ed in particolare, il principio di sovrapposizione deve essere valido anche per gli stati traslati.

Dunque se vale la

$$\psi(q) = c_1\phi_1(q) + c_2\phi_2(q)$$

deve valere anche la

$$\psi_d(q) = c_1\phi_{1d}(q) + c_2\phi_{2d}(q)$$

con $\phi_{1d}(q_1) = \phi_1(q_1 - \delta q_1)$ e $\phi_{2d}(q_1) = \phi_2(q_1 - \delta q_1)$.

Queste relazioni mostrano che lo stato traslato deve potersi ottenere da quello originario per applicazione di un opportuno operatore lineare. Indicando con \hat{P} questo operatore possiamo scrivere

$$\psi_d(q) = \hat{P} \psi(q)$$

Questo operatore deve possedere un inverso, deve quindi essere “non singolare” e deve essere tale

da non cambiare la normalizzazione degli stati, cioè:

$$(\psi, \psi) = (\hat{P} \psi, \hat{P} \psi) = (\psi, \hat{P}^+ \hat{P} \psi)$$

da cui segue

$$\hat{P}^\dagger \hat{P} = 1.$$

L'operatore così introdotto è un operatore "unitario" e determina gli stati e gli operatori traslati. Infatti se $\hat{\alpha}$ è un operatore lineare e ψ un qualunque stato, ha

$$\hat{\alpha}_d \psi_d(q) = \hat{P} \hat{\alpha} \psi(q) = \hat{P} \hat{\alpha} \hat{P}^{-1} \hat{P} \psi = \hat{P} \hat{\alpha} \hat{P}^{-1} \psi_d$$

da cui segue : $\hat{\alpha}_d = \hat{P} \hat{\alpha} \hat{P}^{-1}$

che lega l'operatore traslato con quello originario. Questo operatore produce una traslazione finita, vogliamo ricavare l'operatore che produce una traslazione infinitesima. A questo scopo, trasliamo q_1 del tratto δq_1 e facciamo tendere

δq_1 a zero. Per motivi di continuità fisica lo stato traslato dovrà continuare

a coincidere con lo stato originario, allora esiste il limite

$$\begin{aligned} \lim_{\delta q_1 \rightarrow 0} \{ (1/\delta q_1) [\psi_d(q_1) - \psi(q_1)] \} &= \lim_{\delta q_1 \rightarrow 0} [(\hat{P} - 1) / \delta q_1] \psi(q_1) = \\ &= \hat{P}_1 \psi(q_1) = (\partial/\partial q_1) \psi(q_1) \end{aligned}$$

Ora, lo stato traslato $\psi_d(q)$ può essere moltiplicato per un fattore di fase arbitrario $e^{i\Upsilon}$ e affinché lo stato traslato torni a coincidere con lo stato originario, occorre che Υ tenda a zero insieme con δq_1 . Tenendo presente ciò possiamo scrivere :

$$\lim_{\delta q_1 \rightarrow 0} \frac{(\hat{P} e^{i\Upsilon} - 1)}{\delta q_1} \psi = \lim_{\delta q_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{P}(1-i\Upsilon)}{\delta q_1} \psi = \hat{P}_1 + i a_1$$

questa relazione è stata ottenuta sviluppando in serie il termine $e^{i\Upsilon}$ cioè $e^{i\Upsilon} = 1 + i\Upsilon \dots$

e avendo posto a_1 uguale al limite $a_1 = \Upsilon / \delta q_1$.

Allo scopo di trovare le relazioni di commutazione di \hat{P}_1 con le q e con le altre variabili dinamiche trascuriamo il processo di limite :

$$\hat{P} \approx 1 + \delta q_1 \hat{P}_1$$

Poiché P è unitario, si ha, trascurando $(\delta q_1)^2$

$$\hat{P}^+ \hat{P} \approx (1 + \delta q_1 \hat{P}_1)^+ (1 + \delta q_1 \hat{P}_1) = 1$$

Ossia

$$\delta q_1 (\hat{P}_1^+ + \hat{P}_1) = 0$$

da questa si capisce che

$$\hat{P}_1^+ = -\hat{P}_1$$

Di conseguenza la legge di traslazione degli operatori si scrive

$$\hat{\alpha}_d = (1 - \delta q_1 \hat{P}_1) \alpha (1 + \delta q_1 \hat{P}_1) = \hat{\alpha} + q_1 (\hat{P}_1 \hat{\alpha} - \hat{\alpha} \hat{P}_1)$$

dove

$$\hat{P}^{-1} = (1 - \delta q_1 \hat{P}_1) \quad \text{e} \quad \hat{P}^+ = (1 + \delta q_1 \hat{P}_1)$$

$$\hat{P}^{-1} = \hat{P}^+ = (1 + \delta q_1 \hat{P}_1)^+ = (1 - \delta q_1 \hat{P}_1)$$

Quindi passando al limite

$$\text{Llim}_{\delta q_1 \rightarrow 0} \frac{\hat{\alpha}_d - \hat{\alpha}}{\delta q_1} = [\hat{P}_1, \alpha]$$

Se in particolare α coincide con q_1 si ha subito $[\hat{P}_1, q_1] = -1$ questo mostra in definitiva che :

l'operatore di traslazione

$$-i \hbar \partial / \partial q = -i \hbar \hat{P}_1$$

soddisfa alle stesse regole dell'operatore impulso e può essere preso coincidente con esso .

Questo è sempre possibile anche perché l'arbitrario numero immaginario puro a meno del quale P_1 è definito, può essere scelto in modo che questa coincidenza sia vera in qualunque sistema di coordinate canoniche. In conclusione la rappresentazione di Schrödinger deriva dalla richiesta che i risultati fisici siano indipendenti dall'origine delle coordinate canoniche. L'invarianza per traslazioni del sistema e del suo apparecchio di misura mi comporta che le q formino da sole un insieme completo di osservabili che commutano, e ciò significa che le coordinate in se' sono sufficienti a determinare lo stato del sistema.

3) Equazioni del moto.

Lo schema matematico costruito fino a questo momento è sufficiente a permetterci di stabilire la legge di evoluzione degli stati. Bisogna però tenere presente che le equazioni di evoluzione che si ottengono valgono solo in quegli intervalli di tempo in cui la legge segue il "principio di causalità". Detto questo, introduciamo l'operatore di traslazione temporale T nel modo seguente

$$\hat{\psi}_t(q,t) = \hat{T} \psi(q,t) = \psi(q,t - \delta t)$$

dove $\hat{\psi}_t$ denota lo stato traslato nel tempo. La formula precedente mostra che gli stati sono considerati nella rappresentazione di Schrodinger. E' facile dimostrare che l'operatore \hat{T} è unitario

$$\hat{T}^\dagger \hat{T} = 1$$

In corrispondenza ad esso è possibile definire l'operatore infinitesimo, mediante la

$$\lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\hat{\psi}_t(q,t) - \psi(q,t)}{\delta t} = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\hat{T} - 1}{\delta t} \psi(q,t)$$

Questo operatore , non è altro che l'operatore di derivazione rispetto al tempo .

Ponendo

$$i \hbar \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\hat{T} - 1}{\delta t} = \hat{H}(T) \psi$$

Possiamo scrivere :

$$i \hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \hat{H}(t) \psi \quad (6.1)$$

che fornisce l'evoluzione degli stati nello schema di Schrodinger . Ponendo come ipotesi che l'operatore a secondo membro $\hat{H}(t)$ corrisponda all'energia totale del sistema , si ritrova l'equazione temporale di Schrödinger . Nello schema di Schrodinger , I valori medi delle variabili dinamiche si evolvono nel tempo soltanto tramite lo stato in cui vengono calcolati in altre parole le relazioni fra stati ed osservabili sono invarianti per traslazione temporale.

La questione di “ invarianza traslazione nel tempo” significa semplicemente che il risultato che io trovo sul sistema è indipendente dalle condizioni iniziali .

L'equazione di Schrödinger vale ad un qualsiasi istante di tempo e pertanto lo stato che in essa compare deve leggersi come

$$\psi(t) = \hat{T} \psi(t_0)$$

dove $\psi(t_0)$ è lo stato all'istante iniziale e non dipende quindi dal tempo .

Sostituendo nella(6.1) si ha allora

$$i \hbar \frac{\partial \hat{T}}{\partial t} = \hat{H}(t) \hat{T} \quad (6.3)$$

che è la legge di evoluzione dell'operatore \hat{T} ed esprime come si evolve l'operatore. Si osservi come la derivata che compare nella relazione è la derivata totale in quanto l'operatore può dipendere solo dal tempo. Quest'ultima relazione è molto importante per le applicazioni in meccanica quantistica avanzata.

4) La struttura concettuale della teoria.

In conclusione, riassumiamo adesso i diversi stadi con cui la teoria quantistica studia i processi fisici utilizzando la notazione compatta di Dirac :

1. **La preparazione del sistema :** con opportuni strumenti si determina lo stato quantistico iniziale ($t=0$) del sistema. Esso è matematicamente descritto dalla funzione d'onda ψ si indica sinteticamente con $|\psi, 0\rangle$ lo stato iniziale e $|\psi, t\rangle$ quello all'istante finale t .
2. **L'evoluzione temporale del sistema :** a partire da $|\psi, 0\rangle$ si ricava in modo matematico grazie all'equazione di Schrödinger, lo stato $|\psi, t\rangle$. Naturalmente nella pratica questo può essere un processo complicato e praticamente impossibile da risolvere, tuttavia la soluzione esiste ed è unica. L'evoluzione avviene *in modo lineare*, cioè preserva le sovrapposizioni. Questo significa che se due sistemi si evolvono nel modo seguente : $|\psi, 0\rangle \Rightarrow |\psi, t\rangle$ e $|\phi, 0\rangle \Rightarrow |\phi, t\rangle$ allora la loro sovrapposizione si evolverà così $a|\psi, 0\rangle + b|\phi, 0\rangle \Rightarrow a|\psi, t\rangle + b|\phi, t\rangle$.
3. **Le previsioni future :** dalla conoscenza di $|\psi, t\rangle$ si può ricavare la probabilità di ottenere uno degli esiti possibili che sono osservabili

sperimentalmente . Si tratta di un valore aleatorio , a meno che la probabilità non sia uguale all'evento certo .

Quindi la natura aleatoria della teoria non deriva dalle leggi di evoluzione, ma dalla relazione che c'è tra gli enti matematici (funzione d'onda) e gli esiti delle misure .

C'è un forte legame della teoria con le misure . La teoria infatti prevede , in senso probabilistico, i possibili esiti delle misure. In ragione di questo *Einstein , Schrödinger e Bell hanno affermato che la teoria quantistica parla solo di “ciò che troveremo se eseguiamo una misura” e non di “ ciò che esiste là fuori”*.

Il fatto che la teoria si orienti sui possibili esiti delle misure a scapito invece di quello che accade durante il processo fisico ,(che rimane in certa misura oscuro), è stato efficacemente illustrato da Wheeler con l'immagine di un drago nebuloso , di cui si vedono bene la coda e la testa , ma il cui corpo è nascosto .

Ugualmente la fisica quantistica riesce ad esempio , a conoscere la situazione iniziale di un fotone e a scoprire in quale rivelatore va a finire, ma il cammino che ha percorso rimane assolutamente misterioso .

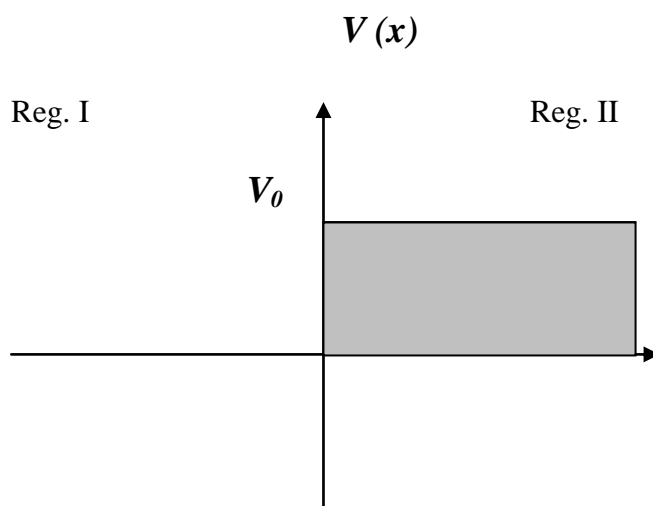
VII - APPLICAZIONE DELLA TEORIA .

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x},t) = [E - V(\mathbf{x})] \psi(\mathbf{x},t) \quad (\text{A})$$

$$- \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\mathbf{x},t) + V(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x},t) = \frac{i\hbar}{\partial t} \psi(\mathbf{x},t) \quad (\text{B})$$

1) Gradino di potenziale.

Il problema che poniamo come primo esempio d'applicazione è di una particella che incide su un gradino di potenziale. L'energia potenziale è definita come si vede nel grafico qui sotto riportato nel modo seguente: $V(x) = 0$ per $x < 0$; $V(x) = V_0$ per $x > 0$.



A causa della discontinuità di $V(x)$, risolviamo l'equazione separatamente nelle due regioni del grafico. S'imporrà poi la condizione che, al limite fra le due regioni, la funzione d'onda sia continua insieme alla sua derivata.

L'equazione di Schrödinger nelle due regioni, ha la forma:

$$d^2 \psi_I$$

$$\frac{d^2 \psi_I}{dx^2} + k_0^2 \psi_I = 0 \quad (7.1)$$

$$\frac{d^2 \psi_{II}}{dx^2} + k^2 \psi_{II} = 0 \quad (7.2)$$

$$\text{dove } k_0^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E \quad \text{e} \quad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0)$$

Sia k che k_0 sono costanti sicché le due equazioni (7.1) e (7.2) ammettono gli integrali

$$\psi_I = A \exp(ik_0 x) + B \exp(-ik_0 x) \quad (7.3)$$

$$\psi_{II} = C \exp(ikx) + D \exp(-ikx) \quad (7.4)$$

Le costanti di integrazione A,B,C,D devono essere scelte in modo che l'integrale generale dell'equazione di Scrodinger sia ovunque continuo con la sua derivata prima e sia inoltre normalizzato. Le condizioni di continuità sono le

$$\text{a) } \psi_I(0) = \psi_{II}(0)$$

$$\text{b) } \psi'_I(0) = \psi'_{II}(0)$$

che applicate alle (7.3) e (7.4) forniscono :

$$A + B = C + D$$

$$k_0(A - B) = k(C - D)$$

Risolviendo tali equazioni si ottengono B e C in funzione di A e D :

$$B = \frac{k_0 - k}{k_0 + k} A + \frac{2k}{k_0 + k} D$$

$$C = \frac{2k_0}{k_0 + k} A - \frac{k_0 - k}{k_0 + k} D$$

Sostituendo queste relazioni nelle (7.3) e (7.4) si ottiene l'integrale generale $\psi =$

$A\psi_1 + D\psi_2$ con ψ_1 e ψ_2 che sono integrali particolari dell'equazione .

$$\psi_1 = \begin{cases} \exp(ik_0 x) + [(k_0 - k)/(k_0 + k)] \exp(-ik_0 x) & (x < 0) \end{cases}$$

$$\psi_2 = \begin{cases} [(2k_0)/(k_0 + k)]\exp(ikx) & (x > 0) \\ [(2k)/(k_0 + k)]\exp(-ik_0x) & (x < 0) \\ \exp(-ikx) - [(k_0 - k)/(k_0 + k)]\exp(ikx) & (x > 0) \end{cases}$$

Le due funzioni, sono fra loro linearmente indipendenti ed appartengono allo stesso valore dell'energia. In questo caso ogni autovalore è doppiamente degenere a causa del fatto che per qualunque valore di E la particella può muoversi verso destra (autofunzione ψ_1) o verso sinistra (autofunzione ψ_2).

In rapporto all'ampiezza dell'onda incidente, l'ampiezza dell'onda riflessa e trasmessa dalla barriera, si può misurare introducendo i coefficienti R e T :

$$R = (k_0 - k)/(k_0 + k) = A/B \quad ; T = (2k_0)/(k_0 + k) = C/A$$

La ϕ_1 ed analogamente la ϕ_2 si possono esprimere in termini di R e T cioè:

$$\psi_1 = \begin{cases} \exp(ik_0x) + R \exp(-ik_0x) \\ T \exp(ikx) \end{cases}$$

Allora dobbiamo tenere presente che il problema ammette come autovalori tutti i valori positivi di E ; occorre comunque distinguere due casi.

Caso I, $E > V_0$.

Il comportamento della particella è in questo caso perfettamente analogo a quello classico. Le particelle che incidono sulla barriera vengono in parte riflesse ed in parte trasmesse. Il rispettivo numero è proporzionale alla densità di corrente corrispondente

$$J(x < 0) = \frac{\hbar k_0}{m} (1 - |R|^2)$$

$$J(x > 0) = \frac{\hbar}{m} |T|^2 \operatorname{Re} k$$

In questo caso k è reale da cui segue $J(x<0) = J(x>0)$.

Caso II, $0 < E < V_0$.

Questo caso presenta un fenomeno sconosciuto alla meccanica classica, quello della “filtrazione quantica” nota come “effetto tunnel”. Infatti k è, in questo caso, immaginario puro e si può scrivere: $k = (1/\hbar) [2m(E-V)]^{1/2} = ik$.

A causa di questo fatto la parte trasmessa di ψ_1 (quella per $x > 0$) non più onda ma un esponenziale decrescente onde le particelle non possono “propagarsi” all’interno del gradino.

Si ha infatti $R = (k_0 - ik)/(k_0 + ik)$ da cui $|R|^2 = 1$. Le particelle incidenti vengono dunque interamente riflesse. Ci si aspetterebbe allora che ϕ_1 fosse nulla a destra del gradino, ma non è così. Infatti per $x > 0$ si ha:

$$\psi_1 = [(2k_0)/(k_0 + ik)] \exp(-kx)$$

sicché esiste una probabilità diversa da zero di trovare la particella all’interno della barriera. In questo consiste il già annunciato fenomeno della filtrazione quantica. Che il fenomeno sia impossibile dal punto di vista “classico” è evidente. Per $x > 0$ infatti, l’energia cinetica sarebbe negativa mentre è ben noto che essa è una forma quadratica “definita positiva”. Il fatto che le particelle microscopiche possano, in un certo grado, penetrare nella barriera è un tipico fenomeno quantistico e non implica violazione del principio di conservazione dell’energia. Il fenomeno è invece un effetto del principio di indeterminazione. L’equazione di Schrödinger è infatti l’espressione matematica del processo fisico di osservare l’energia della particella. Lo strumento di misura è, in questo caso il gradino, e ci permette di rispondere alla domanda se l’energia cinetica della particella sia maggiore o minore di V_0 . Il processo di interazione fra la particella e la barriera implica però una perturbazione, del tutto imprevedibile, che può ben

fornire alla particella l'energia sufficiente a penetrare , ma non a muoversi , nella barriera .In ogni caso il fenomeno è stato realmente osservato e consente di spiegare altri fenomeni (decadimento α) non spiegabili con la meccanica classica .

2) L'oscillatore armonico .

L'oscillatore armonico è uno dei problemi fondamentali della dinamica classica, e anche della meccanica quantistica. Rappresenta il più semplice sistema modello in cui sono presenti delle forze attrattive, quindi è un importante riferimento per tutti i fenomeni vibrazionali. Ad esempio, le vibrazioni di un sistema di particelle fra loro interagenti può essere descritto, con una opportuna trasformazione di coordinate, in termini di *modi normali* di vibrazione, ciascuno dei quali è in pratica un oscillatore armonico indipendente dagli altri. Lo stesso vale in meccanica quantistica, dove per un sistema con stati legati le frequenze vibrazionali non sono altro (a meno della costante di Planck) le energie associate ai *livelli energetici* permessi. Attraverso lo studio quantistico dell'oscillatore armonico si possono quindi capire diverse cose relative alla quantizzazione, e alle funzioni d'onda degli stati legati. L'equazione di Schrödinger di un oscillatore armonico unidimensionale è :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2}Kx^2 \right) \psi(x) \quad (7.5)$$

dove \mathbf{m} è la massa e K la costante di forza (la forza a cui è soggetta la massa è cioè $\mathbf{F} = -\mathbf{K} \mathbf{x}$, proporzionale allo spostamento e diretta verso l'origine).

Classicamente a un tale oscillatore corrisponde una frequenza (angolare)

$$\omega_c = \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (7.6)$$

È conveniente passare ad unità adimensionali . Si può porre

$$\xi = \left(\frac{mK}{\hbar^2} \right)^{1/4} x \quad , \quad \varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega_c} \quad (7.7)$$

[usando la definizione (7.2) per ω_c ottenendo l'equazione equivalente

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = -(\varepsilon - \xi^2)\psi(\xi) \quad (7.8)$$

che è espressa in unità adimensionali.

Soluzione e livelli energetici .

Come si può facilmente verificare, per grandi ξ (tali da poter trascurare ε) le soluzioni della (7.8) devono avere l'andamento asintotico

$$\psi(\xi) \sim \xi^n e^{\pm\xi^2/2} \quad (7.9)$$

dove n ha un qualsiasi valore finito. Il segno + nell'esponente deve però essere scartato a priori perchè darebbe luogo a soluzioni divergenti e quindi non normalizzabili (inoltre, l'intuizione stessa ci dice che la particella non dovrebbe tendere ad allontanarsi da $\xi = 0$, punto verso cui è diretta la forza). Sembra quindi conveniente provare a scorporare l'andamento asintotico desiderato ponendo

$$\psi(\xi) = H(\xi)e^{-\xi^2/2} \quad (7.10)$$

dove $\mathbf{H}(\xi)$ è una funzione che a grandi ξ si deve comportare in modo che l'andamento sia determinato dal secondo fattore $e^{-\xi^2/2}$. $\mathbf{H}(\xi)$ non deve, in particolare, crescere come e^{ξ^2} , altrimenti saremmo in presenza di una delle soluzioni che non desideriamo.

Con la posizione (7.6) la (7.4) diventa, per la nuova funzione incognita $\mathbf{H}(\xi)$,

$$H''(\xi) - 2\xi H'(\xi) + (\varepsilon - 1)H(\xi) = 0 \quad (7.11)$$

Vediamo subito che $\varepsilon_0 = 1$, $\mathbf{H}_0(\xi) = 1$, è la soluzione più semplice. Come tra poco si vedrà, questa è la soluzione che rappresenta lo stato fondamentale, cioè quello ad energia più bassa.

Per ottenere le soluzioni generali espandiamo in una serie $\mathbf{H}(\xi)$ (in principio infinita):

$$H(\xi) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \xi^n, \quad (7.12)$$

deriviamo la serie per ottenere le derivate e riscriviamo la (7.11) combinando i termini con la stessa potenza di ξ :

$$\sum_{n=0}^{\infty} [(n+2)(n+1)A_{n+2} + (\varepsilon - 2n - 1)A_n] \xi^n = 0 \quad (7.13)$$

Affinchè ciò sia soddisfatto per qualsiasi valore di ξ è necessario che tutti i coefficienti siano nulli:

$$(n+2)(n+1)A_{n+2} + (\varepsilon - 2n - 1)A_n = 0 \quad (7.14)$$

Così, una volta dati \mathbf{A}_0 e \mathbf{A}_1 , la (7.10) permette di determinare per ricorsione l'intera soluzione in forma di serie di potenze. Supponiamo che la serie sia veramente una serie infinita. A grandi n i termini si comportano quindi come

$$\frac{A_{n+2}}{A_n} \rightarrow \frac{2}{n} \quad (7.15)$$

Ricordando che :

$$\exp(\xi^2) = \sum_n \xi^{2n}/n!$$

Si tenga presente che i coefficienti soddisfano pure alla (7.15), vediamo che questa relazione tra i coefficienti fa crescere $\mathbf{H}(\xi)$ come $\mathbf{exp}(\xi^2)$, ossia ci fornisce delle soluzioni divergenti indesiderate. L'unica maniera per evitare che questo accada è fare in modo che, nella (7.14), tutti i coefficienti da un certo punto in poi siano nulli, in modo che la serie si riduca in realtà ad un polinomio di grado finito. Questo avviene se e solo se $\epsilon = 2n + 1$ (7.16)

dove n è un intero positivo o nullo. Corrispondentemente, le energie possibili per l'oscillatore armonico sono quantizzate:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (7.17)$$

I corrispondenti polinomi $\mathbf{H}_n(\xi)$ sono detti *polinomi di Hermite*. $\mathbf{H}_n(\xi)$ è di grado n in ξ , ha n nodi, ed è pari [$\mathbf{H}_n(-\xi) = \mathbf{H}_n(\xi)$] o dispari [$\mathbf{H}_n(-\xi) = -\mathbf{H}_n(\xi)$] a seconda che n sia pari o dispari. Poichè $e^{-\xi^2/2}$ non ha nodi ed è pari, anche l'intera autofunzione corrispondente all'autovalore dell'energia \mathbf{E}_n

$$\psi_n(\xi) = H_n(\xi)e^{-\xi^2/2} \quad (7.18)$$

ha n nodi e la parità di n . Più sotto si mostra come una parità definita è una conseguenza della simmetria del problema rispetto all'inversione dell'asse x .

I polinomi di Hermite di ordine più basso sono

$$H_0(\xi) = 1 \quad H_1(\xi) = 2\xi \quad H_2(\xi) = 4\xi^2 - 2 \quad H_3(\xi) = 8\xi^3 - 12\xi \quad (7.19)$$

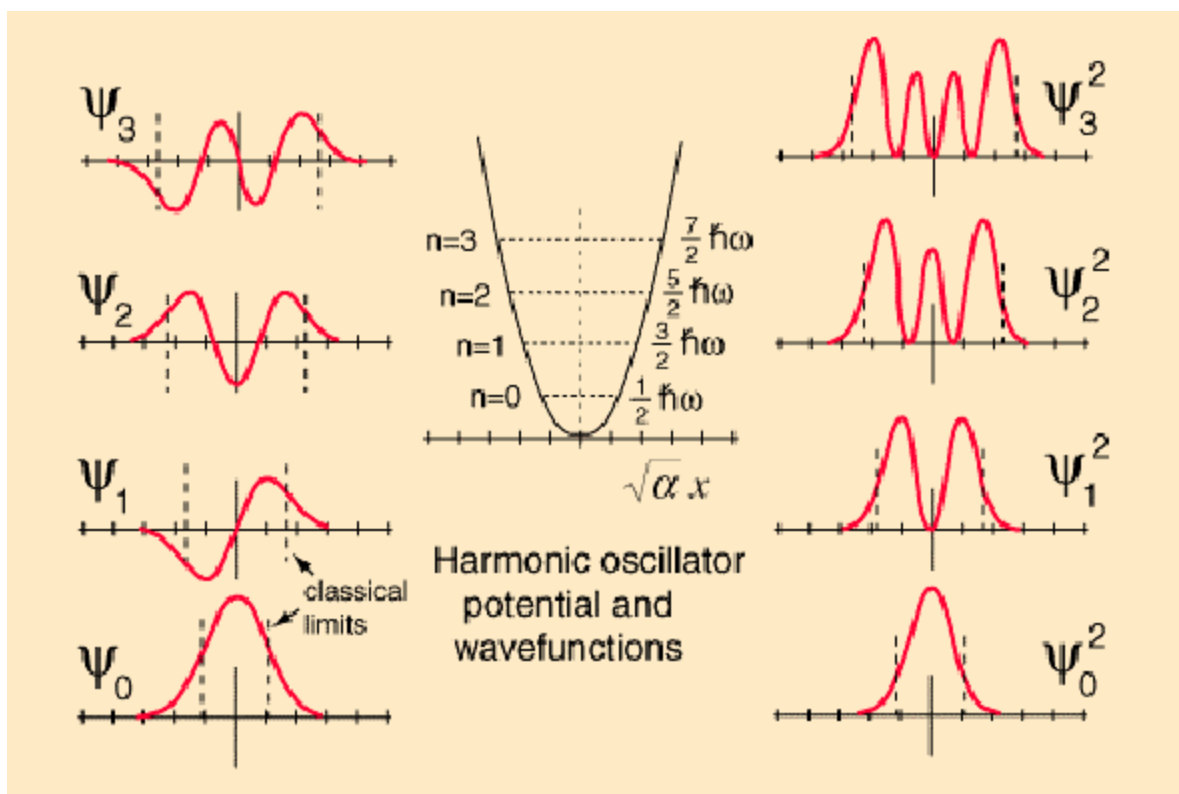


Figura 1 - Funzioni d'onda e densità di probabilità dell'oscillatore armonico quantistico

Energia di punto zero .

Una nota conseguenza della soluzione (7.17) è che il livello energetico più basso-- lo *stato fondamentale*--ha una energia finita, chiamata *energia di punto zero* e tipica dei sistemi quantistici. La sua esistenza è legata al principio di indeterminazione di Heisenberg. Assumiamo infatti--in un'ottica semiclassica-- che l'energia totale sia dell'ordine di :

$$(\Delta p)^2/2m + K(\Delta x)^2/2$$

dove Δp e Δx sono misure della dispersione $\hbar\omega_c/2$ tipica della quantità di moto e della posizione della particella. Il principio di indeterminazione ci dice che $\Delta x \Delta p \geq \hbar$, da cui possiamo estrarre $\Delta x \cong \hbar/\Delta p$ e minimizzare l'energia rispetto a Δp . Si ottiene,

$$(\Delta p)^2 \simeq \hbar \sqrt{K/m}$$

da cui $E \cong \hbar \omega_c/2$.

Dunque vediamo che l'energia minima non può essere nulla. Se lo fosse, avremmo determinato esattamente sia la posizione che la quantità di moto, in contraddizione col principio di indeterminazione. Le conseguenze dell'energia di punto zero possono essere importanti: ad esempio, He⁴ (a pressione atmosferica) resta allo stato liquido fino a temperature arbitrariamente piccole a causa dell'energia di punto zero.

Simmetria e parità .

Tutte le autofunzioni dell'oscillatore armonico con n pari sono funzioni pari, e quelle con n dispari sono funzioni dispari. È facile dimostrare che in casi come questo in cui il potenziale è simmetrico, ossia $V(-x) = V(x)$, una soluzione dell'equazione di Schrödinger è necessariamente pari o dispari per motivi di simmetria.

Si immagini infatti di invertire l'asse \mathbf{x} : $\mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}$. Nessuna osservabile fisica può cambiare per effetto di questa trasformazione, perchè il potenziale non varia. Poichè la densità di probabilità è un'osservabile, dovrà quindi essere

$$|\psi_n(-x)|^2 = |\psi_n(x)|^2 \quad (7.20)$$

Ciò è possibile solo se le due funzioni differiscono per un fattore di fase complesso:

$$\psi_n(-x) = e^{i\alpha} \psi_n(x) \quad (7.21)$$

con α reale.

Effettuando due volte questa operazione di inversione dell'asse si ritorna però alla situazione di partenza. Quindi, applicando due volte in sequenza l'equazione qui sopra, si scopre che deve essere

$$e^{2i\alpha} = 1 \quad (7.22)$$

ossia $\alpha = m\pi$ con m intero. La Ψ_n è dunque pari se m è pari, e dispari se m è dispari. Si può quindi a priori dire che, a causa della simmetria del potenziale, i polinomi di Hermite di grado pari devono avere tutti i coefficienti dispari nulli, e viceversa.

Confronto con la densità di probabilità classica .

Le densità di probabilità delle funzioni d'onda $\Psi_n(\mathbf{x})$ dell'oscillatore armonico hanno, in generale, $n+1$ picchi, la cui altezza aumenta mentre ci si avvicina ai corrispondenti punti di inversione classici.

Queste densità di probabilità possono essere confrontate con quella dell'oscillatore armonico classico, in cui la massa si muove secondo $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 \text{sen}(\omega_c t)$.

La probabilità ρdx di trovare la massa fra x e $x + dx$ è proporzionale al tempo impiegato per attraversare quella regione, ossia inversamente proporzionale alla velocità, espressa in funzione di x :

(7.23)

$$\rho(x) dx \propto \frac{dx}{v(x)}$$

Poiché l'espressione della velocità è:

$$v(t) = x_0 \omega_c \cos(\omega_c t) = \omega_c \sqrt{x_0^2 - x_0^2 \sin^2(\omega_c t)}$$

la probabilità sarà:

$$\rho(x) \propto \frac{1}{\sqrt{x_0^2 - x^2}} \quad (7.24)$$

Questa densità di probabilità ha un minimo a $x = 0$, e diverge ai punti di inversione. È ovviamente nulla oltre il punto di inversione.

La densità di probabilità quantistica nello stato fondamentale è completamente diversa: presenta un massimo a $x = 0$, e decresce aumentando x . Al punto di inversione classico il suo valore è circa il 60% del valore massimo. La particella ha una elevata probabilità di trovarsi nella regione classicamente proibita.

Nel limite di grandi numeri quantici, la densità quantistica tende tuttavia ad assomigliare a quella classica, ma esibisce il comportamento oscillatorio nella regione permessa tipico dei sistemi quantistici.

Energie cinetiche negative .

Uno dei fatti nuovi importanti della meccanica quantistica rispetto a quella classica è la presenza di "energie cinetiche negative", ossia la funzione d'onda può non essere nulla (e quindi la probabilità di trovare una particella essere finita) nelle "regioni proibite" dal punto di vista classico, $V(\mathbf{x}) > E$. Basandoci sulla equazione di Schrödinger nella forma ampiamente discussa precedentemente

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi(x)$$

e immaginando di essere in un caso semplice in cui V si può considerare costante, questo significa

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = k^2\psi(x) \quad (7.25)$$

dove k^2 è un numero positivo, e questo a sua volta implica un comportamento esponenziale. Entrambe le relazioni seguenti, soddisfano la (7.21) :

- $\psi(x) \cong \exp(-kx)$
- $\psi(x) \cong \exp(kx)$

Ma generalmente, solo una di queste due possibilità ha significato fisico e precisamente quella che dà luogo a una funzione d'onda che *decrece* esponenzialmente man mano che ci si addentra nella regione classicamente proibita.

Queste regioni si traducono però spesso in serie difficoltà per i codici numerici, che per la loro natura generale contemplano entrambi i tipi di soluzioni. Tutti sappiamo che crescite esponenziali portano inevitabilmente a catastrofi, e così anche un algoritmo di integrazione tende a far esplodere la funzione d'onda in modo catastrofico nel momento in cui è presente, anche se in piccolissima quantità, una componente *crescente* nella soluzione; ed è inevitabile che questo accada. È comune quindi che una funzione d'onda ottenuta numericamente, e perfettamente valida nella regione classicamente permessa, diverga improvvisamente se ci si addentra oltre un certo limite all'interno della regione classicamente proibita.

In questo senso, trattare numericamente sistemi quantistici richiede più attenzione che trattare sistemi classici, che sono intrinsecamente più stabili.

APPENDICI

A - NOTE STORICHE .

La meccanica quantistica .

"Tutti i miei sforzi si dirigono verso il disfacimento e la sostituzione del concetto della traiettoria orbitale che uno non può osservare" . Heisenberg, 1925

Quando Heisenberg cominciò i suoi studi universitari nel 1920, la teoria dei quanti, sviluppata da Bohr, Sommerfeld e dai loro collaboratori, fu la teoria guida dell'atomo. Secondo questa teoria, che fu progettata inizialmente per l'atomo più semplice, l'idrogeno, gli atomi consistono di elettroni di carica negativa che orbitano come pianeti attorno ad un nucleo di carica positiva. Diversamente dai pianeti, gli elettroni potevano orbitare solo in determinate orbite in corrispondenza di una certa somma di energia orbitale (e momento angolare dell'orbita). Queste caratteristiche quantità, (quanti di energia) diedero il nome alla "teoria dei quanti" dell'atomo. Per aggiunta, un elettrone potrebbe saltare in uno stato di energia quantistica, se assorbe un fotone con energia precisamente uguale alla differenza energetica. Parimenti, un elettrone potrebbe saltare nel vuoto in uno stato di energia più bassa per emanazione di un fotone uguale all'energia persa. Tutto ciò contraddiceva la teoria classica elettromagnetica della luce. Ancora peggio, mentre un elettrone orbitava in uno stato energetico, esso non perdeva la sua energia sotto forma di radiazione elettromagnetica, ma rimaneva nello "stato stazionario" senza alcuna perdita, ancora in violazione della teoria accettata. Tuttavia, quando si combinò con la speciale teoria della relatività, questa teoria dei quanti dell'atomo ottenne un notevole successo, specialmente per l'idrogeno

(un elettrone orbitante attorno un singolo nucleo carico). Durante i primi anni del 1920 tre aree di ricerca indicarono che la teoria Bohr- Sommerfeld era inadeguata.

Queste aree includevano:

1. lo studio della luce emessa e assorbita dagli atomi, conosciuto come spettroscopia, includendo gli effetti dei campi magnetici ed elettrici;
2. il calcolo degli stati di energia degli atomi e molecole oltre che dell'idrogeno;
3. la natura della luce come onda e/o come corpuscolo.

Durante i suoi viaggi e lavori a Monaco, Göttingen e Copenaghen, Heisenberg fu coinvolto in tutte e tre queste aree. Dal 1924 egli e altri furono d'accordo che la teoria dei quanti doveva essere ripresa da una nuova "meccanica quantistica". Questo significava che l'idea di quanti di energia e momento non avrebbe dovuto essere unita ad una teoria planetaria nella quale i movimenti dei pianeti o elettroni fossero calcolati da un sistema "meccanico" basato sul lavoro di Newton: i quanti dovevano invece essere costruiti nella base di una nuova meccanica o insieme di procedure ed equazioni per il calcolo delle proprietà degli atomi quantizzati e eventi atomici. Nasceva così una nuova meccanica quantistica.

Sulla strada del ritorno da Copenaghen a Göttingen nell'aprile del 1925, Heisenberg si propose di "scoprire" la nuova meccanica quantistica. Stimolato da Bohr e [Pauli](#) a Copenaghen e Born e Pascal a Göttingen, il suo intenso sforzo, nei mesi seguenti per raggiungere la sua meta, è stato documentato da parecchi autori. Durante il luglio del 1925, Heisenberg ideò una risposta, ma non era sicuro se avesse alcun senso. Passò un foglio sulla derivazione al suo

consigliere, Max Born, prima di partire per un viaggio di un mese con il suo gruppo di movimento adolescente. L'idea di base del foglio di H. era dovuta al lavoro a ritroso a partire dall'intensità e frequenze osservate dalla luce emessa e assorbita dalla materia, fino ai movimenti della materia (benché ancora descritti dalla meccanica). Invece di lavorare con un atomo, che risultasse troppo complicato a questo punto, lavorò con una "palla" carica, su un salto, un oscillatore, del quale movimento non era del tutto regolare. Prima osservò la connessione tra le proprietà osservabili della luce emessa (frequenza e intensità) e il movimento della palla carica conformemente alla "meccanica classica" di [Newton](#) e [Maxwell](#). Poi considerò le proprietà quantistiche della luce osservata e reinterpretò le formule classiche del movimento allo scopo di dare le frequenze e intensità. Questa combinazione diede come risultato una regola poco conosciuta per moltiplicare due ampiezze dell'oscillazione allo scopo di ottenere un'intensità. Heisenberg era confuso, ma [Born](#) presto riconobbe questa regola per la moltiplicazione di due oggetti matematici conosciuti come "matrici". Insieme ad altri suoi assistenti (Pascal, Born), lavorò riguardo lo sviluppo di una nuova meccanica quantistica basata sulla matematica astratta delle matrici. Dopo che Heisenberg ritornò dal viaggio con il movimento giovanile a nord di Copenaghen e oltre, il lavoro a Göttingen culminò nel famoso "three man paper" ponendo innanzi una nuova meccanica delle matrici. Con l'introduzione del concetto di elettrone ruotante, nel 1926, insieme al famoso principio di esclusione di Pauli nella costruzione degli atomi, Heisenberg e altri mostrarono che la nuova meccanica quantistica poteva descrivere molte delle proprietà degli atomi ed eventi atomici. Malgrado i suoi apparenti successi, la nuova meccanica quantistica delle matrici tuttavia ebbe difetti che infastidirono molte persone. Prima di tutto, era altamente astratta e

matematica. Perfino oggi è tecnicamente difficile calcolare semplici proprietà degli atomi usando questa teoria. Secondo, era così astratta che uno non riusciva più a raffigurarsi cosa stava realmente succedendo nell'atomo. Le equazioni matematiche non erano più connesse agli attuali movimenti nell'atomo. Ancora peggio, l'idea di elettrone ruotante non poteva essere presa letteralmente: primo, perché il suo spin equivaleva al momento angolare di mezzo quanto, il quale era inaudito; secondo, perché a quel momento l'equatore dell'elettrone si sarebbe mosso più velocemente della velocità della luce, in violazione della teoria di relatività. Come di conseguenza di questi difetti, moltissimi fisici gradirono l'alternativa "meccanica ondulatoria" proposta nel 1926 dal fisico austriaco Schrödinger, il quale sembrava dare qualcosa che la meccanica delle matrici dava ma molto più facilmente e senza difetti. Questo sguinzagliò un dibattito intenso che culminò nelle relazioni di indeterminazione e l'interpretazione di Copenaghen.

Le origini dell'indeterminazione .

"Da allora le mie conversazioni con Bohr spesso continuavano fino a molto dopo la mezzanotte e non producevano una conclusione soddisfacente, [...] entrambi divenivamo stanchi morti e piuttosto tesi." Heisenberg

Le origini delle relazioni di indeterminazione di Heisenberg, o quello che può essere chiamato il principio di indeterminazione, comportano molta personalità quanto il far fisica. La strada di Heisenberg verso l'indeterminazione giace nel dibattito che cominciò nei primi anni del 1926 tra lui stesso e i suoi più vicini colleghi, che esposero la formula delle matrici della meccanica quantistica, e Schrödinger e i suoi colleghi che esposero la nuova "meccanica ondulatoria".

A causa della sua natura astratta e della sua non familiarità, i matematici e i fisici furono lenti ad accettare la meccanica quantistica delle matrici. Così essi volentieri accolsero l'alternativa di Schrödinger, la meccanica ondulatoria, che usava concetti ed equazioni più familiari. Avvicinandosi alla nozione presentata da De Broglie e supportata da Einstein, che materia ad alta velocità mostra caratteristiche ondulatorie (come le onde luminose possono mostrare caratteristiche corpuscolari), Schrödinger attribuì stati energetici dei quanti negli atomi a frequenze di vibrazione armonica di onde di materia dell'elettrone orbitante attorno al nucleo. Questo condusse a calcoli molto più facili e a rappresentazioni degli eventi atomici più familiari rispetto alla meccanica delle matrici.

Quando nel maggio del 1926 Schrödinger pubblicò una dimostrazione che le matrici e la meccanica ondulatoria davano risultati equivalenti, egli sostenne anche la superiorità della meccanica ondulatoria sulla meccanica delle matrici. Questo causò una reazione contraria, specialmente da parte di Heisenberg, che insistette sull'esistenza dei discontinui salti quantici e la necessità di una interpretazione corpuscolare degli eventi atomici.

La generazione più remota dei fisici stava iniziando a lasciare i posti disponibili delle università tedesche e così la famiglia di Werner esercitò alcune pressioni sul giovane per catturare uno dei nuovi posti liberi mentre il suo lavoro, la meccanica delle matrici, sembrava essere offuscato dalla meccanica ondulatoria. Heisenberg aveva appena iniziato il suo lavoro come assistente di Niels Bohr a Copenaghen quando Schrödinger venne in città nell'ottobre 1926 per discutere delle teorie alternative con Bohr. Le intense discussioni a Copenaghen risultarono inconcludenti. Essi dimostrarono solo che nessuna interpretazione degli eventi

atomici poteva essere considerata soddisfacente. Entrambe le parti iniziarono a cercare una interpretazione fisica soddisfacente degli eventi atomici come rappresentata dalla meccanica quantistica in linea con le proprie preferenze. Dopo che Schrödinger dimostrò l'equivalenza della versione delle matrici con quella ondulatoria della meccanica quantistica, Jordan a Göttingen e Dirac a Cambridge, crearono una versione unificante conosciuta come "teoria delle trasformazioni". L'incarico ora era di ottenere il significato fisico di queste equazioni riguardanti la natura degli oggetti fisici in termini di onde o particelle o entrambe. Poiché Bohr più tardi spiegò questo, mentre gli eventi atomici sono soggetti alla meccanica quantistica, i fisici lavorano in laboratori dove la fisica "classica" di Newton e Maxwell è predominante. Ciò che era necessario era una "interpretazione " delle equazioni quantistiche che permettesse ai fisici di connettere le osservazioni del mondo di tutti i giorni del laboratorio con eventi e processi del mondo quantistico degli atomi come descritti dalle equazioni di Dirac-Jordan. Studiando le carte di Dirac e Jordan, e rimanendo in frequente corrispondenza con Wolfgang Pauli, Heisenberg si volse in un'analisi delle equazioni di Dirac-Jordan per le indeterminazioni o imprecisioni nelle misure simultanee di due variabili correlate (coniugate canonicamente). Come risultato di queste analisi, Heisenberg scoprì le relazioni di indeterminazione coinvolgendo le indeterminazioni nella posizione e nel momento di una particella da una parte, e l'energia e le variabili temporali della particella dall'altra. Egli presentò i risultati a Pauli in una lettera di 14 pagine nel febbraio 1927, seguita da una pubblicazione cartacea l'anno dopo. Per vedere se queste relazioni sono solo il risultato delle equazioni usate o sono proprie di ogni esperimento, Heisenberg intraprese un esperimento teorico. Egli seguì la nozione che tutti i concetti nella meccanica quantistica richiedono una definizione basata su attuali osservazioni sperimentali.

"Se uno vuole essere chiaro su cosa si intende per 'posizione di un oggetto,' per esempio di un elettrone..., poi uno deve specificare gli esperimenti definitivi da cosa la 'posizione di un elettrone' può essere misurata; altrimenti questo termine non ha affatto significato." Heisenberg proseguì a specificare un esperimento astratto utilizzando un microscopio a raggi gamma per misurare la posizione di un elettrone. Egli fece esperimenti a Stern-Gerlach per esplorare la relazione di indeterminazione tra energia e tempo. L'esito fu che solo quello che noi possiamo attualmente misurare ha qualche significato reale e che queste misure manifestano sempre le relazioni di indeterminazione. Questa non è l'imperfezione dell'esperimento o dell'apparato ma è inerente ad ogni esperimento quantistico; è semplicemente una proprietà della natura che non può mai essere superata. Schrödinger ha prima tentato di offrire una interpretazione del suo formalismo nel fatto che le onde dell'elettrone rappresentano la densità di carica dell'elettrone in orbita intorno al nucleo. Max Born, visitando poi l'istituto di tecnologia del Massachusetts, studiò la dispersione degli elettroni liberi (non legati negli atomi) usando la meccanica ondulatoria in cui egli mostrò che la "funzione d'onda" non rappresenta la densità della carica o della materia. Invece, rappresenta la densità di probabilità di trovare l'elettrone in un certo punto (cioè, il quadrato di probabilità per unità di volume). In altre parole, la meccanica quantistica non può dare risultati esatti ma solo le probabilità dell'avvenimento di una varietà di possibili risultati. Heisenberg sviluppò ulteriormente questo passaggio: un cambiamento alla nozione di casualità nella natura. Il principio di casualità richiede che ogni effetto deve essere preceduto da un'unica causa. Questa era la base della "fisica classica" in cui il futuro movimento di una particella poteva essere predetta esattamente da una conoscenza della sua posizione e del suo momento presente e di tutte le forze agenti su di essa. "Il principio di indeterminazione nega questo",

scrisse Heisenberg, "perché uno non può conoscere la precisa posizione e il momento di una particella in un dato istante. Così uno non può calcolare il preciso movimento futuro di una particella, ma solo una serie di possibilità del futuro movimento della particella, la probabilità di ogni movimento essendo dato dal quadrato della funzione d'onda di Schrödinger". Benchè Einstein e altri si opposero a questa interpretazione e tentarono di trovare l'errore con esso, Einstein dovette ammettere che essa è una logica conseguenza della meccanica quantistica. Per Einstein, questo dimostrava che la meccanica quantistica era "incompleta". Le relazioni di indeterminazione di H. e le loro implicazioni erano profonde e lontane dalla comune comprensione; esse costituivano un'essenziale componente di una più ampia interpretazione della meccanica quantistica conosciuta come l'Interpretazione di Copenaghen.

Trionfo dell'interpretazione di Copenaghen

"Noi consideriamo la meccanica quantistica come una teoria completa per la quale le ipotesi fisiche e matematiche fondamentali non sono più suscettibili di modifiche. "

Heisenberg e Max Born, 1927

Heisenberg formulò il principio di indeterminazione nel febbraio 1927 mentre era impegnato come conferenziere nell'istituto di Bohr per la fisica teorica all'università di Copenaghen. Dopo aver informato Wolfgang Pauli delle sue nuove idee, Heisenberg procedette a scrivere un foglio su ciò. Bohr, che era stato in una vacanza sciistica, ritornò al suo istituto per trovare il foglio di Heisenberg già in prima stesura. Spedendo il foglio ad Einstein, Bohr si lamentò con Einstein del fatto che l'approccio del fisico tedesco era troppo limitato e il suo microscopio

a raggi gamma era completamente errato, anche se il risultato era corretto. Per Bohr, le relazioni di indeterminazione non nacquero soltanto dalle equazioni quantiche e dall'uso delle particelle e dalla discontinuità. Heisenberg aveva trascurato, a suo avviso, alcuni aspetti che più tardi vennero corretti (producendo gli stessi risultati). Nelle parole di Bohr, la figura delle onde e delle particelle sono "complementari" tra loro. Cioè, esse sono comunemente esclusive ma insieme essenziali per una completa descrizione degli eventi quantici. Ovviamente in un esperimento nel mondo di ogni giorno un oggetto non può essere allo stesso tempo un onda e una particella ma può essere o l'una o l'altra, dipendentemente dalle situazioni. Bohr provò che l'oggetto inosservato è davvero sia un onda sia una particella fin quando lo sperimentatore sceglie quale esso dovrà essere in un dato esperimento (va ricordato che, secondo H., l'aspetto di un oggetto si rivela quando noi lo osserviamo). Dallo scegliere la figura di onda o di particella, lo sperimentatore disturba così la natura incontaminata. Questa limitazione è espressa dalle relazioni di indeterminazione di Heisenberg che, per Bohr, erano messe in relazione con quello che egli stava ora chiamando "complementarità." La complementarità, l'indeterminazione, e l'interpretazione statistica della funzione d'onda di Schrödinger sono tutte in relazione e formate insieme ad una interpretazione logicamente chiusa del significato fisico della meccanica quantistica. Heisenberg, al contrario, si oppose in prima persona a questa interpretazione. Insistendo sull'uso primario delle particelle e della discontinuità, egli rifiutò l'ipotesi di Bohr, tanto che ritirò il suo foglio, che era già in corso di stampa. Egli, comunque, appose un paragrafo avvertendo i lettori sui modi di vedere di Bohr e ammettendo che l'errore della risoluzione del microscopio era dovuta all'apertura delle lenti. La battaglia con Bohr crebbe intensamente nei primi mesi del 1927. Ovviamente, c'era molto in gioco per il venticinquenne.

Dall'autunno del 1927, le faccende erano cambiate completamente. Mentre la situazione lavorativa di H. stava stabilizzandosi all'università di Leipzig, Bohr presentò a una conferenza sul lago di Como quella che oggi è conosciuta come l'interpretazione di Copenhagen della meccanica quantica: le relazioni di indeterminazione e di complementarietà unite con l'interpretazione statistica della funzione d'onda di Schrödinger. Un mese dopo, nell'ottobre del 1927, Born e Heisenberg, parlando alla conferenza dei fisici di [Solvay](#) a Bruxelles, in Belgio, dichiararono che la meccanica quantistica era definitiva ed irrevocabile.

B - FONDAMENTI MATEMATICI

LA FORMULAZIONE MATRICIALE

Approccio Matematico di Dirac .¹²

Il calcolo di un valor medio coinvolge una operazione di integrazione della funzione d'onda. Poiché useremo spessissimo la procedura di esprimere una funzione d'onda ψ come sovrapposizione di funzioni date $\{\phi_i\}$ (dette *funzioni di base*),

$$\psi(\xi) = \sum_i c_i \phi(\xi) \quad (1.16)$$

è evidente che un valor medio $\langle F \rangle$ diviene la combinazione lineare di integrali del tipo

$$F_{ij} = \int \phi_i^*(\xi) \hat{F} \phi_j(\xi) d\xi \quad (1.17)$$

Questi numeri vengono detti **elementi di matrice** dell'operatore \hat{F} , poiché al variare degli indici i e j costituiscono una matrice bidimensionale \mathbf{F} che, in tutto e per tutto, *rappresenta* l'operatore nella base di funzioni date. Indicheremo questi integrali anche con la notazione simbolica

¹² Dirac ha dimostrato che la formulazione di Heisenberg e quella di Schrödinger sono equivalenti e giungono agli stessi risultati .

$$F_{ij} = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_j \rangle \quad (1.18)$$

dove i simboli $\langle \phi_i |$ e $| \phi_i \rangle$ sono detti rispettivamente **bra** e **ket** associati alla funzione $\phi_i(\xi)$. La moltiplicazione di questi simboli e degli operatori rappresenta dunque le opportune manipolazioni operatoriali ed integrazioni.

La matrice dell'operatore unità (l'operatore che corrisponde alla moltiplicazione per 1) è costituita dagli **integrali di sovrapposizione** fra le funzioni di base

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int \phi_i^*(\xi) \phi_j(\xi) d\xi \quad (1.19)$$

ed è normalmente conveniente scegliere le funzioni di base in modo tale che esse siano **ortogonali** e normalizzate, cioè che

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.20)$$

Il simbolo δ_{ij} rappresenta 1 quando $i = j$ e zero altrimenti, cosicché la matrice di sovrapposizione coincide con la matrice identità. Emerge evidente a questo punto l'analogia fra lo spazio di funzioni generato per combinazione lineare delle funzioni di base, ed uno spazio vettoriale di cui i ket $| \phi_i \rangle$ costituiscono i vettori di

base e l'integrale di sovrapposizione (1.19) è il **prodotto scalare**. Un qualsiasi vettore di questo spazio è

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle \quad (1.21)$$

Evidentemente, non tutti gli operatori immaginabili corrispondono a grandezze fisiche. Quelli che lo sono vengono detti **osservabili** e possiamo facilmente stabilire le loro due fondamentali proprietà. Prima di tutto, l'azione di una osservabile su una funzione d'onda non può violare il principio di sovrapposizione. Perché ciò non accada, è necessario che l'operatore sia **lineare**:

$$\hat{F}(a\psi) = a\hat{F}\psi \quad (1.22)$$

$$\hat{F}(\psi_1 + \psi_2) = \hat{F}\psi_1 + \hat{F}\psi_2$$

In secondo luogo, il valor medio di un'osservabile deve essere un numero reale.

Per qualsiasi funzione d'onda ψ , supponiamo dunque che $\langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle$ sia reale.

Prendiamo ora due funzioni ψ e ϕ , e, secondo il principio di sovrapposizione,

costruiamo $\psi + \alpha\phi$, con α numero complesso qualsiasi. In questo stato abbiamo

$$\langle F \rangle = \langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle + \alpha \langle \psi | \hat{F} | \phi \rangle + \alpha^* \langle \phi | \hat{F} | \psi \rangle + |\alpha|^2 \langle \phi | \hat{F} | \phi \rangle$$

e questo deve ancora essere un numero reale indipendentemente dal valore di α , che è arbitrario. Ciò è assicurato se, e solo se, il secondo e il terzo termine sono l'uno il complesso coniugato dell'altro, cioè

$$\langle \psi | \hat{F} | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{F} | \psi \rangle^* \quad (1.23)$$

per qualsiasi coppia di funzioni ψ e ϕ . Un operatore che soddisfi la (1.23) è detto **hermitiano**. Si definisce, in generale, l'operatore *coniugato hermitiano* \hat{F}^\dagger associato ad \hat{F} come quello per cui

$$\langle \psi | \hat{F}^\dagger | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{F} | \psi \rangle^* \quad (1.24)$$

per qualsiasi ψ e ϕ . È evidente che \hat{F} è hermitiano se e solo se $\hat{F}^\dagger = \hat{F}$. Come si vede, gli elementi simmetrici rispetto alla diagonale principale della matrice di un operatore hermitiano sono complessi coniugati. Una tale matrice è anch'essa detta hermitiana ovvero, se reale, simmetrica. Si noti che l'Eq. (1.24) per il caso particolare $\phi = \psi$ fornisce il valor medio dell'operatore \hat{F}^\dagger e fa dunque vedere che quest'ultimo è l'operatore formalmente associato alla grandezza complessa coniugata di F .

Il **prodotto di due operatori** $\hat{F}\hat{G}$ viene definito dalla loro azione successiva, intendendo che \hat{G} opera *prima* di \hat{F} . L'ordine in cui due operatori agiscono è, di solito, importante. Se due operatori agiscono in ordine inverso, il risultato è, in generale, diverso e si dice allora che i due operatori *non commutano*. Viceversa, se

$$\hat{F}\hat{G}|\psi\rangle = \hat{G}\hat{F}|\psi\rangle$$

per qualsiasi $|\psi\rangle$, si dice che i due operatori *commutano*. L'operatore

$$[\hat{F}, \hat{G}] = \hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}$$

viene detto **commutatore**, ed è nullo se e solo se i due operatori commutano. Un rilevante esempio di operatori che non commutano è fornito dall'operatore per la posizione (x se supponiamo per semplicità uno spazio monodimensionale) e da quello per la quantità di moto (proporzionale a d/dx). Dimostrare per esercizio che

$$\left[\frac{d}{dx}, x \right] = 1 \quad (1.25)$$

L'operatore **inverso** \hat{F}^{-1} di \hat{F} è quello che, agendo su $\hat{F}|\psi\rangle$, riproduce $|\psi\rangle$ per qualsiasi $|\psi\rangle$, cioè si ha identicamente

$$\hat{F}^{-1}\hat{F} = \hat{F}\hat{F}^{-1} = 1$$

Un operatore tale che $\hat{F}^{-1} = \hat{F}^\dagger$ è detto **unitario**. Un tale operatore modifica

$$\langle\psi|\hat{F}^\dagger\hat{F}|\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle$$

una funzione senza cambiarne la norma, in quanto

È possibile definire in generale una **funzione di un operatore** $\varphi(\hat{F})$. Se questa funzione è sviluppabile in serie di Taylor, la sua azione si riduce, mediante questo sviluppo, all'azione delle diverse potenze \hat{F}^n .

Autovalori e autofunzioni

Oltre ai valori medi delle osservabili, è estremamente importante poter valutare la loro **varianza**. Quanto più piccola risulta quest'ultima in un dato stato, tanto più la distribuzione di valori della corrispondente grandezza fisica risulta concentrata vicino alla media, e quindi minore è l'incertezza sul suo valore. Al limite, se la varianza di un'osservabile è nulla, quella osservabile ha un valore univoco e precisamente determinabile in quello stato. Stabilire se e quando un tale stato esiste è dunque molto importante. La varianza della grandezza F è il valor medio del quadrato della differenza fra i valori osservati e la loro media, cioè il valor medio (che ammettiamo esistere) dell'operatore

$$\widehat{\Delta F}^2 = (\hat{F} - \langle F \rangle)^2$$

$\widehat{\Delta F}$ è evidentemente hermitiano, per cui nello stato $|\psi\rangle$

$$\langle \Delta F^2 \rangle = \langle \psi | \widehat{\Delta F}^\dagger \widehat{\Delta F} | \psi \rangle$$

che è la norma quadrata della funzione $\widehat{\Delta F}|\psi\rangle$. Questo ci fa capire immediatamente quando la varianza si annulla, dato che una norma è zero se e solo se è nulla la funzione:

$$\widehat{\Delta F}|\psi\rangle = 0$$

cioè

$$\boxed{\hat{F}|\psi\rangle = F|\psi\rangle} \quad (1.26)$$

dove abbiamo posto $F = \langle F \rangle$ dal momento che, se questa equazione è soddisfatta, esiste appunto un solo valore possibile per la grandezza F .

La (1.26) è una equazione fondamentale in quanto, come abbiamo detto, essa determina gli stati del sistema in cui la grandezza F è ben definita, nel senso che

si presenta sempre con un unico valore. L'equazione è lineare ed omogenea, e ne dobbiamo cercare le (eventuali) soluzioni $|\psi\rangle$ che siano non-nulle, continue e ad un sol valore. In generale, alcune di queste soluzioni saranno normalizzabili (è chiaro che una soluzione della (1.26) è definita a meno di una costante), altre no.

In generale la (1.26) non ha soluzioni per qualsiasi valore di F , e risolverla significa determinare sia i valori ammessi di F , detti **autovalori** che le corrispondenti funzioni soluzione ψ , dette **autofunzioni**. Gli autovalori possono dunque costituire sia un insieme discreto numerabile che un insieme continuo, ovvero in parte discreto ed in parte continuo. Questo insieme è detto **spettro** dell'operatore \hat{F} . Risulta che le autofunzioni dello spettro continuo non sono normalizzabili, e di esse non ci occuperemo. Possiamo numerare le soluzioni dello spettro discreto con un indice intero, il **numero quantico**. Per un dato autovalore può esistere più di una autofunzione distinta, nel qual caso l'autovalore è detto **degenere** ed il numero di distinte autofunzioni corrispondenti è chiamato **grado di degenerazione** dell'autovalore.

Proprietà dello spettro discreto

Supponiamo che l'osservabile \hat{F} abbia uno spettro discreto e, per il momento, che

sia non-degenere. Distinguiamo le soluzioni $|\psi_n\rangle$ con il loro numero quantico n

e, per brevità, poniamo $|n\rangle = |\psi_n\rangle$. Così la (1.26) diviene

$$\hat{F} |n\rangle = F_n |n\rangle \quad (1.27)$$

Consideriamo l'equazione complessa coniugata per un *diverso* numero quantico

m

$$\langle m | \hat{F}^\dagger = F_m \langle m |$$

e moltiplichiamo la prima equazione a sinistra per $\langle m |$ e la seconda a destra per

$|n\rangle$
:

$$\begin{aligned} \langle m | \hat{F} |n\rangle &= F_n \langle m |n\rangle \\ \langle m | \hat{F}^\dagger |n\rangle &= F_m \langle m |n\rangle \end{aligned}$$

Dato che \hat{F} è hermitiano, i membri di sinistra di queste equazioni coincidono e, sottraendole, otteniamo

$$0 = (F_n - F_m) \langle m |n\rangle$$

I due autovalori sono diversi per ipotesi e quindi concludiamo che **le autofunzioni corrispondenti ad autovalori diversi sono ortogonali**. Ne segue che esse sono

anche linearmente indipendenti. Infatti moltiplicando a sinistra l'equazione nelle

incognite $\{\lambda_n\}$

$$\sum_n \lambda_n |n\rangle = 0$$

a turno per ogni $\langle m|$, otteniamo

$$\lambda_m \langle m|m\rangle = 0$$

cioè $\lambda_m = 0$ per tutti i valori di m . Inoltre, la matrice dell'operatore \hat{F} sull'insieme delle sue autofunzioni è evidentemente **diagonale**.

Una seconda importante proprietà dello spettro discreto di un operatore hermitiano (che non dimostriamo) è che le autofunzioni costituiscono un **insieme completo**. Questo significa che una arbitraria funzione *normalizzabile* $|\psi\rangle$, che dipenda dalle stesse variabili e soddisfi le stesse condizioni al contorno, è esprimibile come combinazione lineare

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle \tag{1.28}$$

Questo implica necessariamente che **tutte le autofunzioni di uno spettro discreto sono normalizzabili**, dato che

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_n |c_n|^2 \langle n | n \rangle$$

è finito e quindi $\langle n | n \rangle$ deve essere finito per tutti gli $|n\rangle$. La normalizzabilità implica altresì che le autofunzioni dello spettro discreto di un operatore descrivono stati legati, in cui il sistema è soggetto a forze interne che ne limitano la distribuzione spaziale. Normalizzando sia tutte le $|n\rangle$ che $|\psi\rangle$, otteniamo subito le equazioni per i coefficienti dello sviluppo (1.28):

$$\boxed{\begin{aligned} c_n &= \langle n | \psi \rangle \\ \sum_n |c_n|^2 &= 1 \end{aligned}} \quad (1.29)$$

Risostituendo la prima di queste nella (1.28), otteniamo la proprietà di **chiusura** delle autofunzioni, che esprime la completezza dell'insieme

$$\boxed{\sum_n |n\rangle \langle n| = 1} \quad (1.30)$$

Tutte queste considerazioni ci permettono di scrivere l'operatore \hat{F} nella sua **decomposizione spettrale**

$$\boxed{\hat{F} = \sum_n F_n |n\rangle \langle n|} \quad (1.31)$$

Infatti, applicando questo ad una qualsiasi $|\psi\rangle$ espressa dalla (1.28) ed usando la prima delle (1.29) si ha

$$\hat{F}|\psi\rangle = \sum_n F_n |n\rangle \langle n|\psi\rangle = \sum_n c_n F_n |n\rangle$$

come deve essere.

Abbiamo supposto all'inizio di questa sezione che lo spettro discreto dell'operatore \hat{F} fosse non degenere. Tutte le nostre conclusioni rimangono inalterate anche nel caso di degenerazione, a condizione che mostriamo che anche le autofunzioni corrispondenti ad uno stesso autovalore sono, o possono essere scelte, ortogonali. A questo scopo basta accorgersi che una arbitraria combinazione lineare di autofunzioni degeneri è pure una autofunzione per lo stesso autovalore. Ora, queste autofunzioni sono per ipotesi linearmente indipendenti e possono sempre essere ortogonalizzate prendendone, per l'appunto, appropriate combinazioni lineari (ad esempio, con il metodo *Graham-Schmidt*). Dunque il nostro scopo è raggiunto. Nel caso di degenerazione, una autofunzione è identificata non più da un solo intero, ma da due: il primo identifica come prima l'autovalore corrispondente, ed il secondo numera le autofunzioni degeneri per uno stesso autovalore. La numerabilità delle autofunzioni è comunque preservata

e tutte le equazioni di questa sezione valgono identiche interpretando, ove

occorra, gli indici n, m, \dots come coppie di numeri quantici.

Concludiamo questa illustrazione dello spettro discreto con un risultato importantissimo. Abbiamo detto che, in un stato rappresentato da un'autofunzione di un certo operatore, il valore della corrispondente grandezza fisica è unico e preciso, il che rende questi stati particolarmente importanti. Tuttavia, per quello che sappiamo, un sistema lasciato a se stesso può esistere in uno stato qualsiasi che, come ora sappiamo, può sempre essere rappresentato come una combinazione lineare di autofunzioni:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle \quad (1.32)$$

In questo stato, la grandezza F non ha un valore unico ma, in generale, una distribuzione di valori. Abbiamo già detto che questa distribuzione è discreta ma non sappiamo ancora nulla di più su di essa. Quali valori la compongono? Con quali probabilità?

Per rispondere a queste domande, dovremmo calcolare la distribuzione di probabilità della grandezza F nello stato (1.32). Questo è in effetti non troppo difficile da farsi, anche se qui non ne diamo i dettagli e arriviamo subito alle conclusioni. La risposta alla prima di queste domande è che i valori che compongono la distribuzione sono tutti e soli i valori dello spettro di \hat{F} . In altre parole in un arbitrario stato del sistema, **gli unici valori osservabili di una grandezza sono i suoi autovalori**. Questo rende ancora le equazioni del tipo

(1.26) ancora più importanti: la loro risoluzione ci fornisce gli unici valori permessi delle grandezze fisiche.

Per quanto riguarda la probabilità di osservare questi valori, risulta infine che,

nello stato (1.32), la probabilità di misurare l'autovalore F_i della grandezza F è

pari al modulo quadrato del corrispondente coefficiente nella somma: $|c_i|^2$. In

effetti, è immediato vedere che il valor medio è:

$$\langle F \rangle = \sum_j |c_j|^2 F_j$$

Spazio di Hilbert e teorema variazionale

Tutte le proprietà che abbiamo elencato per le autofunzioni dello spettro discreto ci fanno vedere che esse definiscono uno **spazio vettoriale** (di dimensione in

generale infinita) in cui il prodotto scalare è l'integrale di sovrapposizione $\langle \phi | \psi \rangle$

e di cui esse costituiscono una base ortonormale. Uno spazio vettoriale così definito è detto **spazio di Hilbert**. Mentre, come dicevamo, la matrice di

rappresentazione di un operatore è diagonale nella base delle sue autofunzioni,

essa non lo è in un'altra, arbitraria, base dello spazio di Hilbert. Dunque, trovare le autofunzioni e gli autovalori dell'operatore equivale a trovare gli autovettori ed

autovalori di una sua matrice di rappresentazione \mathbf{F} in una base (che possiamo

supporre ortonormale) dello spazio di Hilbert sostituita da funzioni $\{\phi_j\}$. Questo

equivale, come si dice, a **diagonalizzare l'operatore**. L'equazione di autovalore

per la matrice è

$$\mathbf{F} \mathbf{c}_n = F_n \mathbf{c}_n \quad (1.33)$$

con gli elementi di matrice $F_{ij} = \langle \phi_i | \hat{F} | \phi_j \rangle$. Ciascun autovettore \mathbf{c}_n raccoglie i coefficienti che servono ad esprimere una autofunzione dell'operatore \hat{F} come combinazione lineare delle funzioni di base:

$$|\psi_n\rangle = \sum_i c_{in} |\phi_i\rangle$$

Dato che la matrice \mathbf{F} è hermitiana, la matrice degli autovettori $\mathbf{C} = \{\mathbf{c}_n\}$ è unitaria

$$\mathbf{C}^\dagger \mathbf{C} = \mathbf{C} \mathbf{C}^\dagger = \mathbf{1} \quad (1.34)$$

Questa affermazione è l'equivalente matriciale della proprietà che abbiamo visto poco fa per gli operatori: le autofunzioni di un operatore hermitiano costituiscono un insieme ortonormale.

Naturalmente, l'equivalenza fra l'equazione di autovalore per l'operatore e quella per la sua matrice di rappresentazione in una base ortonormale di funzioni vale esattamente se e solo se queste funzioni costituiscono un insieme completo (cioè se la base descrive l'intero spazio di Hilbert), il che è in generale irrealizzabile in pratica in quanto lo spazio ha dimensione infinita. Tuttavia, costruire e

diagonalizzare la matrice appare una procedura ragionevole anche in un sottospazio finito per trovare delle autofunzioni approssimate, e viene usata comunemente.

Giustificare questa procedura è piuttosto facile nel caso dell'autofunzione corrispondente all'autovalore minimo di \hat{F} (un caso, come vedremo, molto importante). Cominciamo con l'osservare che, per una funzione arbitraria espressa in termini di un certo insieme di funzioni di base ortonormali (completo o incompleto)

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle \quad (1.35)$$

il valor medio

$$\frac{\langle \psi | \hat{F} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j F_{ij}}{\sum_i |c_i|^2}$$

è **stazionario** rispetto a variazioni nei coefficienti se e solo se questi costituiscono un autovettore della matrice \mathbf{F} ed è in questo caso pari al corrispondente autovalore (basta calcolare il gradiente ed imporre che sia nullo per provare questa affermazione). Dunque, nel caso limite in cui la base è un insieme completo, il

valor medio è stazionario se e solo se $|\psi\rangle$ è un'autofunzione di \hat{F} . Ma questo significa anche che il minimo assoluto raggiungibile da un valor medio coincide

con l'autovalore minimo dell'operatore e ad una funzione arbitraria che non sia l'autofunzione $|\psi_0\rangle$ corrisponderà un valor medio sempre superiore a questo limite. Rendere minimo il valor medio di una funzione, trovando l'autovalore minimo della matrice \mathbf{F} garantisce pertanto che si approssimi col minimo errore l'autovalore minimo dell'operatore.

Un'altra giustificazione della procedura di diagonalizzazione in un sottospazio consiste nell'osservazione che quando il valor medio di una funzione è stazionario rispetto ai gradi di libertà disponibili, allora la funzione che rappresenta l'errore

nell'equazione di autovalore (la funzione *residuo*) $|\chi\rangle = \hat{F}|\psi\rangle - \langle F\rangle|\psi\rangle$ è

ortogonale al sottospazio. Infatti, per una qualsiasi ϕ_j ,

$$\langle \phi_j | \chi \rangle = \langle \phi_j | \hat{F} | \psi \rangle - \langle F \rangle \langle \phi_j | \psi \rangle$$

Introducendo qui l'espressione (1.35) otteniamo

$$\langle \phi_j | \chi \rangle = \sum_i F_{ji} c_i - \langle F \rangle c_j$$

che è nullo per tutti i valori di j se e solo se \mathbf{c} è un autovettore di \mathbf{F} .

Osservabili simultaneamente definite

Lo spettro di autofunzioni di un'osservabile è determinato unicamente dalle proprietà dell'operatore e quindi, in generale, un sistema che si trovi in un

autostato dell'operatore \hat{F} non ha un valore definito di altre grandezze fisiche. Risulta tuttavia che esistono stati in cui più di una osservabile ha valore definito, il che significa che le loro funzioni d'onda debbono essere simultaneamente autofunzioni di più di un operatore. È evidentemente molto importante stabilire sotto quali condizioni ciò accada.

Se tutte le autofunzioni ψ_n di un operatore \hat{F} sono anche autofunzioni di un diverso operatore \hat{G}

$$\hat{F}\psi_n = F_n\psi_n$$

$$\hat{G}\psi_n = G_n\psi_n$$

è evidente che

$$\hat{G}\hat{F}\psi_n = F_nG_n\psi_n = \hat{F}\hat{G}\psi_n$$

cioè $[\hat{F}, \hat{G}]\psi_n = 0$. D'altra parte, per un'arbitraria funzione ψ sviluppata in questo insieme di autofunzioni, è pure

$$[\hat{F}, \hat{G}]\psi = \sum_n c_n [\hat{F}, \hat{G}]\psi_n = 0$$

il che dimostra che i due operatori commutano. Viceversa, se due operatori commutano, allora, per una qualsiasi autofunzione ψ_n di \hat{F}

$$\hat{F}(\hat{G}\psi_n) = \hat{G}\hat{F}\psi_n = F_n(\hat{G}\psi_n)$$

cioè $\hat{G}\psi_n$ è pure un'autofunzione di \hat{F} con lo stesso autovalore. Se l'autovalore F_n non è degenere, questo prova immediatamente che ψ_n è anche

un'autofunzione di \hat{G} , in quanto $\hat{G}\psi_n$ deve differire da ψ_n al più per un fattore

numerico. Se l'autovalore F_n è invece degenere, allora $\hat{G}\psi_n$ può essere, al più,

una combinazione lineare delle autofunzioni degeneri. Basta allora diagonalizzare la matrice \mathbf{G} in questo sottoinsieme degenere per ottenere nuove combinazioni

lineari che sono simultaneamente autofunzioni di \hat{F} e \hat{G} . Abbiamo così

dimostrato che **due osservabili possono contemporaneamente avere valori ben definiti se e solo se i corrispondenti operatori commutano**. Se i loro spettri

sono non degeneri, la condizione è automaticamente assicurata per entrambi

quando lo sia per uno di essi. Se viceversa i loro spettri hanno autovalori degeneri,

essa può essere sempre soddisfatta con una opportuna scelta delle autofunzioni degeneri.

Questo fatto ha anche una notevole conseguenza pratica nella ricerca delle autofunzioni di un operatore \hat{G} , note quelle di un altro operatore \hat{F} che con esso commuta: abbiamo effettivamente dimostrato che è sufficiente diagonalizzare \hat{G} *separatamente* in ciascun sottospazio di autofunzioni degeneri di \hat{F} piuttosto che nell'intero spazio di Hilbert (o sottospazio finito che lo approssima).

È facile infine convincersi che se esistono due operatori \hat{G} e \hat{K} che commutano entrambi con un terzo operatore \hat{F} ma non fra di loro, allora lo spettro di \hat{F} deve necessariamente presentare degenerazione. Infatti, se così non fosse, le autofunzioni di \hat{F} sarebbero automaticamente anche autofunzioni di \hat{G} e \hat{K} , cosa che, come abbiamo visto, implicherebbe che essi commutano.

Se due osservabili non commutano, le loro varianze (vale a dire le incertezze su una loro misura) in un dato stato non possono essere simultaneamente zero. Ci si pone allora il problema di stabilire se esiste una relazione fra queste incertezze, che fornisca il valore (o una stima) dell'una quando si sappia il valore dell'altra. Questa analisi può essere condotta in generale ed il risultato è nella relazione di **indeterminazione di Heisenberg**:

$$\langle \Delta F^2 \rangle \langle \Delta G^2 \rangle \geq \left[\frac{\langle C \rangle}{2} \right]^2 \quad (1.36)$$

$$\hat{C} = -i[F, G]$$

dove l'operatore \hat{C} è l'operatore commutatore $[F, G]$. Abbiamo dunque trovato un limite inferiore finito per il prodotto delle varianze di due osservabili che non

commutano. Questo significa che, se una di esse va a zero (cioè osserviamo uno stato che è autofunzione del corrispondente operatore), l'altra variabile diviene completamente indeterminata, cioè, a tutti gli effetti, diviene privo di significato attribuirle un'esistenza: essa non può in alcun modo caratterizzare il sistema.

DISTRIBUZIONI DI PROBABILITÀ¹³

Limitiamoci al caso monodimensionale. Per una variabile reale casuale x compresa in $(-\infty, +\infty)$ indichiamo con

$$p(X) \equiv P[x = X] \quad (\text{A.51})$$

la probabilità che essa assuma valore X , o che si verifichi *l'evento* $x = X$. La funzione probabilità (A.51) è descritta altrettanto univocamente dalla **funzione di distribuzione (cumulativa)**

$$\boxed{\Phi(X) \equiv P[x \leq X]} \quad (\text{A.52})$$

per la quale vale che $\Phi(\infty) = 1$.

Spettro discreto .

La variabile reale casuale x ha una distribuzione di probabilità discreta se e solo se la funzione probabilità è diversa da zero solo in un insieme numerabile di **valori spettrali** $\{x_i\}$. Questo insieme è detto **spettro** della variabile casuale discreta. In tal caso evidentemente

$$\Phi(X) = \sum_{X_i \leq X} p(X_i)$$

è una funzione in generale discontinua nei valori spettrali. Si deve avere

$$\sum_{X_i} p(X_i) = \Phi(\infty) = 1$$

¹³ Strutture atomiche e molecolari – Prof. Ross Moore -1997

Spettro continuo.

La variabile reale casuale x ha una distribuzione di probabilità continua se e solo se la sua funzione di distribuzione è continua ed ha derivata continua a pezzi. Tale derivata è la **densità di probabilità**:

$$\varphi(X) = \frac{d\Phi(X)}{dX} \equiv \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{P[X < x \leq X + \Delta x]}{\Delta x} \quad (\text{A.53})$$

Valgono evidentemente le seguenti relazioni:

$$\Phi(X) \equiv P[x \leq X] = \int_{-\infty}^X \varphi(x) dx \quad (\text{A.54})$$

$$\Phi(b) - \Phi(a) \equiv P[a < x \leq b] = \int_a^b \varphi(x) dx \quad (\text{A.55})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x) dx \equiv \Phi(\infty) = 1 \quad (\text{A.56})$$

Si noti che *ciascun singolo evento* $x = X$ *ha probabilità nulla ma non è evidentemente impossibile!* Una variabile casuale può avere uno spettro continuo in un intervallo di definizione ed uno spettro discreto in un'altro intervallo. A questo punto, possiamo osservare che uno spettro discreto può essere trattato alla stregua di uno continuo se definiamo la sua densità di probabilità come

$$\varphi(x) = \sum_{X_i} p(X_i) \delta(x - X_i)$$

I momenti di una distribuzione .

Ricordiamo innanzitutto che il **valor medio** (o **media**, **valore atteso**) di una funzione $f(x)$ di una variabile casuale x definito da

$$\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \varphi(x) dx \quad (\text{A.58})$$

che, nel caso di una distribuzione discreta, diviene

$$\langle f(x) \rangle = \sum_{X_i} f(X_i) p(X_i)$$

a condizione che queste espressioni convergano assolutamente.

In particolare, possiamo definire la **media** $\langle x \rangle$ e la **varianza**

$$\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$$

della variabile stessa:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \varphi(x) dx \quad (\text{A.59})$$

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} (x - \langle x \rangle)^2 \varphi(x) dx \quad (\text{A.60})$$

Si noti dalle definizioni che

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \min_y \langle (x - y)^2 \rangle$$

La media e la varianza *non sono funzioni di x* . Esse sono dei numeri (*funzionali*) che descrivono delle proprietà della distribuzione di probabilità. La media è una misura di *posizione*. La varianza è una misura di *dispersione*.

Più in generale si definiscono i **momenti** della distribuzione. Il momento di ordine

$k \geq 0$ rispetto al punto $x = X$ è definito come il valor medio di $(x - X)^k$ (se

esiste nel senso della convergenza assoluta). Si vede allora che la media e la varianza sono casi particolari di momenti: la media è il momento primo rispetto all'origine e la varianza è il momento secondo rispetto alla media (che è il minimo valore possibile di un momento secondo). Valgono le seguenti affermazioni:

- l'esistenza del k -esimo momento rispetto all'origine α_k implica l'esistenza di tutti i momenti di ordine inferiore. La divergenza di α_k implica la divergenza di tutti i momenti di ordine superiore. Lo stesso vale per i momenti rispetto alla media μ_k
- Una distribuzione di probabilità risulta univocamente determinata dai suoi momenti α_k , se questi esistono tutti e sono tali che la serie

$$\sum_{k=0}^{\infty} \frac{\alpha_k s^k}{k!}$$

converge assolutamente per qualche $|s| > 0$.

La funzione caratteristica

Data la distribuzione di probabilità di una variabile x , il valor medio della

funzione e^{iqx} definisce, al variare del parametro reale q in $(-\infty, \infty)$, una

funzione $\chi(q)$ detta **funzione caratteristica** della distribuzione:

$$\chi(q) \equiv \langle e^{iqx} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} e^{iqx} \varphi(x) dx \quad (\text{A.61})$$

Come si vede, la funzione caratteristica è, a meno di una costante, la trasformata di Fourier della densità di probabilità, e dunque definisce univocamente la

distribuzione di probabilità al pari di $\Phi(x)$ o $\varphi(x)$:

$$\varphi(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iqx} \chi(q) dq$$

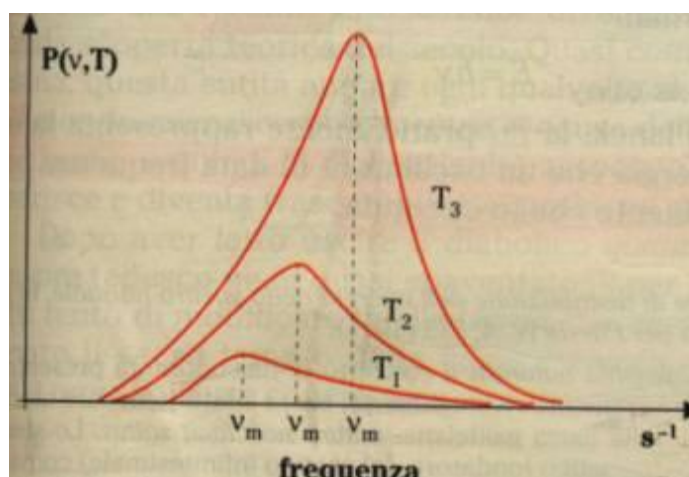
Nel caso che la distribuzione abbia uno spettro discreto, la densità di probabilità ha la forma (A.57) e la funzione caratteristica diviene

$$\chi(q) = \sum_j p(X_j) e^{iqX_j}$$

C - FENOMENI FISICI E PROVE SPERIMENTALI

Spettro del corpo nero

Uno dei fenomeni che misero in crisi le teorie della meccanica classica e che indicò come corrette la teorie che si stavano diffondendo all'epoca riguardanti lo studio dei quanti di energia, fu quello del corpo nero, cioè un sistema capace di assorbire tutte le radiazioni che lo colpiscono qualunque sia la loro frequenza, e rispetto al quale, fissata una data frequenza e una data temperatura, il rapporto fra il potere emissivo e quello assorbente di qualsiasi corpo corrisponde al potere emissivo del corpo nero stesso (per la formula $e_v / a_v = f(\nu) = \text{cost}$), esso, se riscaldato ad una temperatura sufficientemente elevata, emette delle radiazioni la cui curva di distribuzione spettrale non dipende più dalla sua forma, dalla sua natura, né da altre proprietà specifiche del corpo, ma solo dalla sua temperatura assoluta. Secondo la legge di Stefan-Boltzman l'energia irradiata da un corpo nero nell'unità di tempo per l'unità di superficie è uguale a: $E = \sigma T^4$, con σ costante con valore con valore $5,67 \times 10^{-8} \text{ W/mk}^4$.



Come si può notare dal grafico sperimentale la radianza spettrale inizialmente aumenta coll'aumentare della frequenza, poi, una volta raggiunto un massimo

corrispondente ad un certo valore ν_m , comincia a decrescere a causa delle alte frequenze presenti nello spettro. Interpretando l'esperienza secondo le leggi dell'elettromagnetismo classico, come hanno fatto i due fisici inglesi Rayleigh e Jeans, si ottiene un grafico come quello della figura, che è caratterizzato da un indefinita crescita dell'intensità della radiazione all'aumentare della frequenza.

E' noto che ogni corpo riscaldato al di sopra di una certa temperatura è in grado di emettere radiazioni elettromagnetiche ed inoltre è in grado di assorbire più o meno completamente le radiazioni da cui venga investito . Il modo in cui avviene questo fenomeno , può essere spiegato introducendo due funzioni e cioè il potere emissivo ed il potere assorbente.

Si definisce potere emissivo la quantità di energia elettromagnetica di frequenza compresa fra ν e $\nu+d$ che viene emessa per unità di superficie e di tempo attraverso l'unità di angolo solido, alla temperatura assoluta T .

Si dice invece potere assorbente cioè il rapporto fra l'energia assorbita e quella cui il corpo è stato investito. Le due funzioni suddette , sono dipendenti oltre che da T e da ν anche dalle caratteristiche fisiche del corpo e pertanto non si prestano allo studio generale dei processi di emissione e di assorbimento . Questa difficoltà è stata tuttavia risolta da Kirchhoff che per via termodinamica ha dimostrato che il rapporto fra il potere emissivo ed il potere assorbente è una funzione universale , diciamo $E(\nu,T)$ dipendente solamente dalla frequenza e dalla temperatura . Si evince pertanto nel caso di un "corpo nero", corpo capace di assorbire completamente le radiazioni di qualsiasi frequenza , il potere assorbente risulta uguale all'unità, e quindi lo spettro di emissione coincide con la funzione universale $E(\nu,T)$.

Si può avere l'idea di cosa sia un corpo nero, pensando ad una cavità metallica, a pareti perfettamente riflettenti e di forma qualsiasi, munita di un piccolo foro. Le radiazioni, penetrate nella cavità attraverso il foro, subiranno riflessioni multiple sulle pareti sicché difficilmente potranno trovare una via d'uscita, sarà proprio come se il buco avesse assorbito la radiazione incidente e quindi ha un comportamento analogo di un corpo nero. Da considerazioni termodinamiche si deduce che fra la densità di energia elettromagnetica $u(\nu, T)$ e la funzione universale $E(\nu, T)$ esiste la relazione $E(\nu, T) = [c/4] u(\nu, T)$.

In seguito, Lummer e Pringsheim hanno tracciato le curve sperimentali del corpo nero con grande precisione e le caratteristiche di queste curve si possono riassumere introducendo le seguenti leggi empiriche:

- Legge di Stefan e Boltzman.

Introducendo la costante σ (di Stefan) ed esprimendo la funzione E in funzione di λ si trova

$$\int_0^{\infty} E(\lambda, T) d\lambda = \sigma T^4$$

- Legge Wien.

Ponendo λ_{\max} la lunghezza d'onda in corrispondenza della quale si ha il massimo dell'emissione abbiamo

$$\lambda_{\max} T = \text{cost}$$

La "legge generale di Wien" che si deduce per via termodinamica stabilisce una forma generale per la funzione $E(\nu, T)$ che risulta essere $E(\nu, T) = \nu^3 f(\nu/T)$. Resta comunque il fatto che la $f(\nu/T)$, soluzione di una equazione alle derivate parziali, per quanto riguarda la termodinamica è del tutto arbitraria ed indeterminata.

La formula di Rayleigh e Jeans , è un tentativo di dare una ampia spiegazione teorica dello spettro del corpo nero , partendo dal fatto che i fenomeni elettromagnetici entro una cavità a pareti riflettenti sono dinamicamente equivalenti ad un insieme di oscillatori armonici non interagenti¹⁴ la cui densità ,(numero di modi di vibrazione), per unità di frequenza è data da

$$dN = \frac{8\pi}{c^3} v^2 dv$$

Il teorema di equipartizione dell'energia stabilisce che , alla temperatura T, l'energia media di un oscillatore armonico è $k_B T$, per cui la densità di energia elettromagnetica per unità di frequenza è

$$u(v,T)dv = \frac{8\pi}{c^3} k_B T v^2 dv$$

che è precisamente la formula di Rayleigh e Jeans .

Si è osservato che l'andamento della densità calcolata dalla formula suddetta, concorda con l'andamento delle curve sperimentali solo a lunghezze d'onda molto piccole, ne segue che esiste nel fenomeno di emissione qualche caratteristica fondamentale che non può essere studiata con le teorie classiche quali la statistica od il magnetismo .

Teoria di Planck.

Nel 1900 M. Planck , fisico e docente all'università di Berlino, per spiegare questo strano fenomeno, suppose che gli atomi riscaldati si comportino come tanti oscillatori che irradiano energia non con continuità, ma a piccoli

¹⁴ Formalismo hamiltoniano per il campo elettromagnetico (F.Borghese - Istituzioni di Fisica Teorica - pag. 116)

pacchetti, che lui chiama quanti, e che sono la più piccola quantità di energia che un oscillatore di data frequenza può scambiare con l'ambiente che lo circonda.

Ricordiamo che la statistica classica fornisce per l'energia media, alla temperatura T , di un sistema dinamico la formula

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} H(q,k) e^{(-\beta H)} dq dp}{\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{(-\beta H)} dq dp}$$

dove H è l'hamiltoniana del sistema e $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Per un oscillatore armonico la predetta formula fornisce il valore $\bar{E} = k_B T$, si tiene conto inoltre che nel caso di un oscillatore si può esprimere l'energia media nel modo seguente

$$\bar{E} = \frac{\int_0^{\infty} E e^{(-\beta E)} dE}{\int_0^{\infty} e^{(-\beta E)} dq dp}$$

e poiché per definizione l'integrale è il limite di una somma si riscrive l'espressione ottenendo

$$\bar{E} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\sum_{n=0}^N n\varepsilon e^{(-\beta n\varepsilon)}}{\sum_{n=0}^N e^{(-\beta n\varepsilon)}}$$

dove il prodotto $n\varepsilon$ deve inoltre rimanere costantemente uguale ad E .

Trascurando il processo di limite si ha

$$\bar{E} \approx \frac{\sum_{n=0}^N n\varepsilon e^{(-\beta n\varepsilon)}}{\sum_{n=0}^N e^{(-\beta n\varepsilon)}}$$

limite, si osserva che in questa espressione il numeratore è la derivata del denominatore rispetto a β con il segno cambiato. Ne segue che :

$$\bar{E} \approx - \frac{\partial \lg \sum_{n=0}^N e^{(-\beta n\varepsilon)}}{\partial \beta}$$

La somma è una serie geometrica di ragione $q = e^{(-\beta\varepsilon)}$ e se ε è sufficientemente piccolo tale serie è convergente quindi

$$E \approx - \frac{\delta}{\delta\beta} \lg [1 - e^{(-\beta\varepsilon)}]^{-1} = \frac{\varepsilon}{e^{(+\beta\varepsilon)} - 1}$$

che è il risultato ottenuto eseguendo la derivata . Se si calcolasse il limite per $\varepsilon \rightarrow 0$, si giungerebbe al valore noto $k_B T$. Invece Planck a questo punto accetta il risultato ottenuto come esatto senza bisogno di eseguire alcun passaggio al limite . Matematicamente questa idea , alquanto arbitraria, è fisicamente equivalente all'ammissione che il processo di emissione è discontinuo e l'energia elettromagnetica viene scambiata in "quanti" di grandezza ε . Ora la densità di energia , in base alla formula di Planck è data da

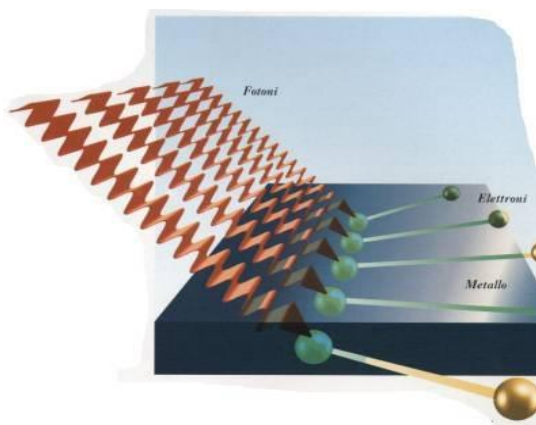
$$u(\nu, T) = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 \frac{\varepsilon}{e^{(+\beta\varepsilon)} - 1}$$

Si osserva che questo risultato concorda con la legge generale di Wien se si assume $\varepsilon = h\nu$ con h costante , $h = 6625,17 * 10^{-30}$ erg * sec, e che viene definita quindi costante \hbar di Planck. Le curve di emissione dedotte dalla formula

di Planck , confermano inoltre l'esperienza e supportano in modo decisivo l'ipotesi di quantizzazione. Il processo di quantizzazione non implica che il campo magnetico abbia una natura corpuscolare, ma soltanto che a livello microscopico il processo di emissione è discontinuo .

Effetto fotoelettrico

L' effetto consiste nella emissione di elettroni da parte di un metallo , sul quale incidono delle radiazioni elettromagnetiche.



Effetto fotoelettrico

Tale fenomeno , sembrerebbe facilmente spiegabile servendosi della teoria elettromagnetica classica , infatti il campo elettrico oscillante della radiazione interagisce con gli elettroni , quasi liberi, del metallo e conseguentemente li costringe ad oscillare con la sua frequenza. Se l'ampiezza delle oscillazioni è sufficientemente grande , gli elettroni possono assorbire una quantità di energia sufficiente a provocare la loro espulsione dal metallo . Se così fosse , allora la velocità degli elettroni emessi dovrebbe dipendere dall'ampiezza della radiazione incidente , ossia dalla sua intensità ed occorrerebbe un certo tempo , misurabile in minuti, prima dell'emissione del primo elettrone .

Nella realtà invece si constatano i seguenti fatti :

- L'emissione è istantanea ;
- La velocità massima degli elettroni emessi non dipende dall'ampiezza della radiazione ma solo dalla sua frequenza ;
- Esiste una frequenza minima al di sotto della quale non si ha emissione ;
- Il numero degli elettroni emessi per unità di tempo dipende dall'ampiezza della radiazione incidente .

Le conclusioni dell'elettromagnetismo, sono pertanto evidentemente insufficienti a spiegare ciò che si verifica durante l'interazione tra la radiazione e gli elettroni del metallo.

Ammettendo invece che la radiazione sia formata da un "treno" di particelle detti "fotoni" ognuno dei quali possiede e trasporta una quantità di energia pari ad $h\nu$, il fatto che sperimentalmente si trova che il numero degli elettroni emessi per unità di tempo dipende dall'ampiezza della radiazione , comporta necessariamente che il numero dei fotoni portato da un'onda elettromagnetica è proporzionale alla sua intensità. A questo punto l'interazione con gli elettroni si spiega pensandolo come un urto tra il singolo fotone ed il singolo elettrone di conduzione del metallo. Durante l'urto il fotone cede la propria energia all'elettrone e se questa è maggiore o uguale al potenziale di estrazione, che indichiamo con Φ , quest'ultimo verrà emesso con un'energia cinetica $E_{\max} = h\nu - \Phi$; sarà comunque definita la frequenza di soglia, tale che $h\nu_0 = \Phi$, per cui l'energia cinetica si esprime con la nota formula di Einstein $E_{\max} = h(\nu - \nu_0)$ che razionalizza il fenomeno .

Einstein riuscì a spiegare questo fenomeno supponendo che l'energia dell'onda fosse concentrata in pacchetti discreti chiamati fotoni. Egli considerò che

l'energia cinetica acquistata dagli elettroni doveva essere equivalente all'energia posseduta dai fotoni : $\frac{1}{2} m(v_{\max})^2 = h(\nu - \nu_0)$.

In questa formula v_{\max} rappresenta la velocità massima con cui vengono espulsi gli elettroni; ν rappresenta la frequenza dell'onda . Sviluppando il secondo membro, che deve essere comunque maggiore di zero , e ponendo $w_0 = h\nu_0$ (che è il lavoro di estrazione) si ottiene che ν è maggiore di ν_0 , che rappresenta la frequenza minima, cioè *la soglia fotoelettrica*, che deve possedere la radiazione per estrarre un elettrone dal metallo. L'intensità del raggio incidente determina invece il numero degli elettroni destinati ad uscire dall'orbita: più sono i fotoni incidenti più elettroni verranno a contatto con essi.

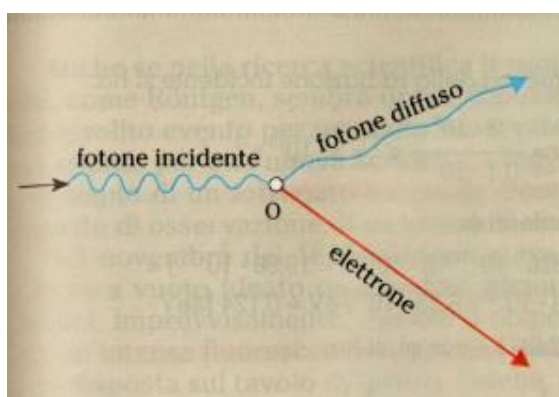
Effetto Compton.

Arthur Compton nel 1922, mise in luce il problema del cambiamento della lunghezza d'onda di una radiazione monocromatica, ad esempio un fascio di raggi X, in seguito all'attraversamento di una sottile lamina, per esempio di grafite. Questa situazione sperimentale andava a scontrarsi con la teoria della fisica classica secondo la quale ogni volta che una radiazione elettromagnetica interagisce con una particella carica la radiazione diffusa, qualunque sia la direzione, deve avere la stessa frequenza (e quindi la stessa lunghezza d'onda) della radiazione incidente.

Per spiegare questo fenomeno che risultava strano sulla base delle conoscenze classiche, Compton prese spunto dalle nuove teorie riguardanti l'interpretazione quantistica, cioè molecolare delle radiazioni elettromagnetiche.

Compton, dato che la lunghezza d'onda della radiazione diffusa dalla lamina risultava essere maggiore di quella della radiazione incidente (e quindi si era verificata una diminuzione della frequenza), ipotizzò che la parte dell'energia

persa dalla radiazione fosse stata trasmessa agli elettroni più esterni della lamina, permettendo ad essi di "sganciarsi" dalla grafite. Il collegamento con la teoria dei quanti consiste nel fatto che lo sganciamento degli elettroni atomici richiede un ben determinata quantità di energia (un multiplo del quanto elementare) e quindi si spiega come il fotone, se ha una frequenza abbastanza elevata, può "sganciare" l'elettrone e mantenere una parte dell'energia, inferiore a prima dell'iterazione, che è verificabile per il fatto che ha una minore lunghezza d'onda.



Effetto Compton

In particolare, se indichiamo con φ l'angolo di diffusione del fotone dopo l'urto con l'elettrone e con $\Delta\lambda$ la differenza tra la lunghezza d'onda del fotone prima e dopo l'urto sappiamo che:

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda' = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \varphi)$$

dove c è la velocità della luce¹⁵), h è la costante di Planck¹⁶ e m_0 è la massa

¹⁵ $c = 300000$ m/s (circa

¹⁶ $h = 6,626 \times 10^{-34}$ Js

dell'elettrone a riposo¹⁷, la quantità h/m_0 viene chiamata lunghezza d'onda Compton¹⁸. Vediamo in dettaglio come avviene il fenomeno. Un fotone di frequenza ω urta contro un elettrone di massa m , inizialmente in quiete. Dopo l'urto, emerge un fotone di frequenza ω' in una direzione che forma un angolo θ con la direzione d'incidenza. L'energia e la quantità di moto possono conservarsi solo se l'intero processo avviene in un piano, e in questo piano (per esempio il piano della figura); possiamo quindi scrivere le leggi di conservazione:

1. $\hbar\omega + mc^2 - \hbar\omega' = E_e$ (energia)
2. $p - p' = p_e$ (quantità di moto).

Sottraendo ora il quadrato della seconda equazione dal quadrato della prima diviso per c , si ottiene:

$$\frac{1}{c^2} (\hbar\omega + mc^2 - \hbar\omega')^2 - (p - p')^2 = \frac{E_e^2}{c^2} - p_e^2 = m^2c^2. \quad (1)$$

Tenendo conto che $p = [h\omega/c]$, $p' = [h\omega'/c]$ e che $p - p' = pp' \cos\theta$, si può risolverla rispetto a ω' ottenendo:

$$\omega' = \frac{\omega}{1 + (\hbar\omega/mc^2)(1 - \cos\theta)} \quad (2)$$

Introducendo le lunghezze d'onda $\lambda = 2\pi c/\omega$, $\lambda' = 2\pi c/\omega'$, si può scrivere la (2) in quest'altra forma:

$$\lambda' = \lambda + 2\pi (h/mc) (1 - \cos\theta) \quad (3)$$

¹⁷ $m_0 = 9,108 \times 10^{-31}$ Kg

¹⁸ la lunghezza d'onda Compton¹⁸ e ha valore $0,02428 \text{ \AA}$ per quanto riguarda l'elettrone

La quantità $2\pi(\hbar/mc) = h/mc$ è chiamata lunghezza d'onda Compton della particella, in questo caso lunghezza d'onda Compton dell'elettrone.

La lunghezza d'onda della radiazione diffusa è maggiore della lunghezza d'onda della radiazione incidente, ovvero come è ovvio, la frequenza della radiazione incidente e ciò si spiega con il fatto che una certa energia viene trasferita all'elettrone.

Si vede che la variazione relativa della frequenza è molto piccola se la quantità $(\hbar\omega/mc^2) \cong (\hbar\omega)/(0,5 \text{ MeV})$ è piccola: perciò, si deve passare alle energie di raggi X duri, si osservi la tabella sotto riportata, prima di potere osservare un effetto apprezzabile.

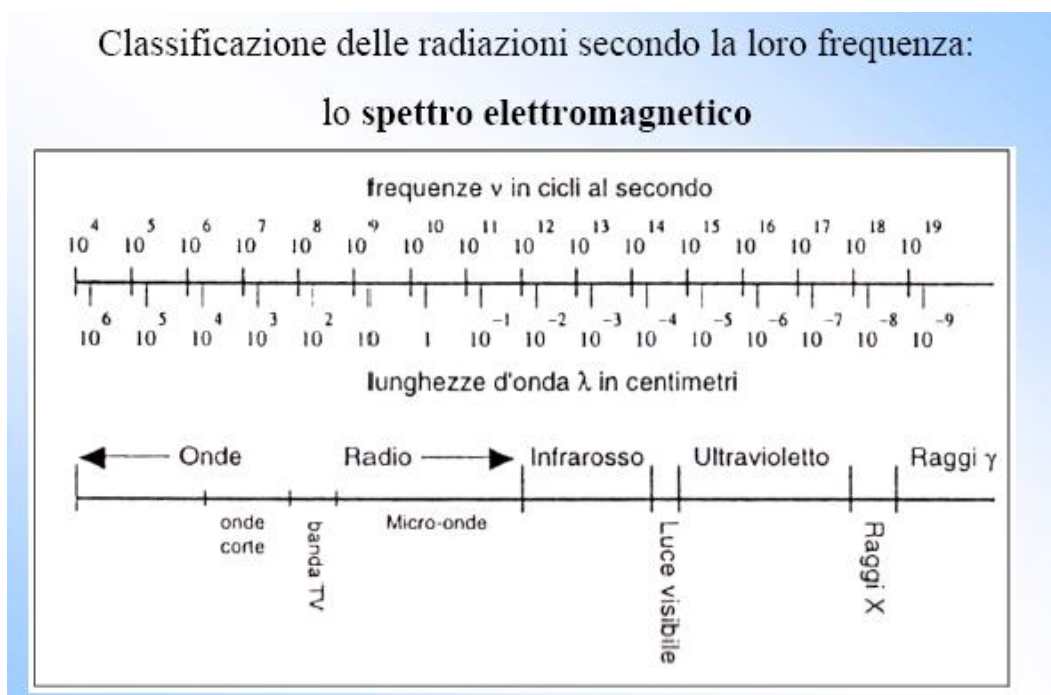


Tabella dello spettro elettromagnetico

D – L'INTERPRETAZIONE DEGLI SPETTRI ATOMICI

Gli spettri atomici e la conseguente teoria di Bohr.

Storicamente gli spettri atomici furono scoperti da **Kirchoff** e **Bunsen** verso la metà del XIX° secolo utilizzando uno strumento, lo spettroscopio. Lo spettroscopio è uno strumento che permette di produrre e osservare gli spettri delle radiazioni luminose. È costituito essenzialmente da un collimatore, un elemento dispersivo, un cannocchiale. La luce proveniente da una sorgente luminosa attraversa una fenditura posta nel fuoco del collimatore. Le lenti del collimatore rendono paralleli i raggi uscenti dalla fenditura e li inviano all'elemento dispersivo, un prisma o un reticolo, che devia i singoli raggi, in funzione della loro lunghezza d'onda (e quindi dei loro colori), separandoli. Il cannocchiale, costituito da un obiettivo e da un oculare, mette a fuoco i diversi colori su uno schermo, permettendone l'osservazione visuale. La scoperta è fondamentale in quanto ciascun elemento chimico esistente in natura è associato ad uno spettro ottico unico e assorbe radiazione elettromagnetica in corrispondenza di certe frequenze definite, comprese fra la regione delle radio frequenze e la regione dei raggi X, di cortissima lunghezza d'onda. Presto furono notate alcune regolarità notevoli negli spettri atomici, come esempio si può citare *il principio di Ritz*, secondo il quale i numeri d'onda ν di ogni riga emessa da un atomo può essere espresso come differenza $\nu = T' - T''$ fra due termini spettrali. Ciascun atomo è caratterizzato da un insieme di termini siffatti noto come *sistema dei termini dell'atomo*.

È noto dalla fisica che una radiazione elettromagnetica è caratterizzata dalla frequenza ν e da una lunghezza d'onda λ . La relazione fra queste due grandezze è $\lambda = c/\nu$ dove c è la velocità della luce.

Si definisce numero d'onda , l'inverso della lunghezza d'onda:

$$n = 1/\lambda$$

Se si esamina lo spettro delle radiazioni emesse da uno spettroscopio , si osserva che esso è costituito da serie di righe disposte regolarmente nello schermo. Più esattamente i valori dei numeri d'onda delle radiazioni possono essere calcolati con una espressione del tipo:

$$n = R(1/n_1^2 - 1/n_2^2)$$

dove R è la costante di Rydberg ¹⁹ ed $n_1 > n_2$. Con questa espressione ad esempio possono essere correlate le linee di diverse serie osservabili nello spettro dell'atomo di idrogeno. L'interpretazione di questi spettri con i modelli matematici della fisica classica , portava a conclusioni chiaramente contraddittorie .

Era evidente che queste regolarità dovevano trovare la loro origine nella struttura atomica. Il modello applicato per la struttura atomica era quello di Rutherford²⁰ che vedeva l'atomo formato da un nucleo contenente quasi tutta la massa atomica , circondato da una distribuzione di carica negativa di massa praticamente nulla . L'evidenza sperimentale indicava inoltre che la carica negativa era formata da particelle, gli elettroni , ruotanti su orbite analoghe a quelle di un sistema planetario .

Ora, una carica ruotante su un orbita è infatti soggetta all'accelerazione centripeta e, secondo l'elettromagnetismo classico deve, per questo solo fatto emettere radiazione di frequenza uguale a quella del moto orbitale. Tale irradiazione diminuisce però l'energia dell'elettrone, la cui orbita deve perciò stringersi fino a che l'elettrone stesso "precipita" sul nucleo . Durante la "caduta", la frequenza del moto orbitale e quindi della radiazione emessa , varia con continuità. Questo potrebbe forse spiegare l'origine degli spettri continui se il tempo di caduta non fosse dell'ordine di 10^{-13} sec . Al

¹⁹ $R = 109.737,31 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$

²⁰ Il modello di Rutherford era scaturito dal celebre esperimento di diffusione di particelle α

momento del contatto infatti , l'annichilarsi delle cariche opposte porterebbe alla distruzione dell'atomo . Seguendo la fisica classica si giunge alla conclusione che un atomo dovrebbe andare distrutto immediatamente dopo la sua formazione. Ciò evidentemente contrasta con la nota stabilità di tali sistemi .

La teoria di Bohr.

Prima della teoria di Schrödinger , Bohr aveva formulato, nel 1913 , una teoria semiclassica degli atomi che viene definita semiclassica perché egli accettava un modello planetario²¹ , descrivibile con le leggi della meccanica classica, ma con l'ipotesi aggiuntiva che non tutte le orbite permesse dalla teoria classica sono veramente realizzabili. La teoria di Bohr si fondava sui seguenti postulati :

- 1) L'elettrone possiede alcuni stati di modo stazionario permessi, cui competono valori ben definiti dell'energia.
- 2) In tali stati l'elettrone non emette radiazioni elettromagnetiche.
- 3) L'elettrone si muove in orbite circolari attorno al nucleo.
- 4) Gli stati di moto elettronico permessi sono quelli in cui il momento angolare dell'elettrone è multiplo intero di $h/2\pi$:

$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad (1)$$

Dove m = massa dell'elettrone, v = velocità dell'elettrone, r = raggio dell'orbita, h = costante di Plank ed n = numero intero ($n = 1, 2, 3, \dots$) che prende il nome di numero quantico principale.

²¹ Il modello di Rutherford .

Applichiamo questa teoria ad un atomo idrogenoide, formato da un nucleo intorno al quale ruota un elettrone. La forza attrattiva coulombiana del nucleo ze^2 / r^2 deve eguagliare la forza centrifuga dell'elettrone mv^2/r :

$$\frac{ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (2)$$

In questa formula che esprime la stabilità del sistema, “z” è il numero di cariche nucleari ed “e” è la carica dell'elettrone.

Ricavando v dalla relazione (1) e sostituendola alla (2) si ha:

$$r = \frac{n^2 h^2}{(2\pi)^2 m e^2 z} \quad (3)$$

Da cui si evince che i raggi delle orbite sono dunque proporzionali ad n^2 . L'energia totale dell'elettrone è la somma dell'energia cinetica $(1/2)mv^2$ e di quella potenziale $(-ze^2)/r$. Si ha;

$$E = \frac{-ze^2}{Rr} + \frac{1}{2} mv^2 \quad (4)$$

Ricavando mv^2 dalla (2) e sostituendolo nella (4) si ottiene:

$$E = (-1/2) \frac{Ze^2}{r} \quad (5)$$

Sostituendo ad r nella (5) il valore dell'espressione (3), si giunge alla formula

$$E = -z^2 \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{n^2} \quad (6)$$

che interpretata esprime il fatto che l'elettrone può quindi occupare stati diversi di energia secondo i diversi valori di n. Lo stato con $n = 1$ prende il nome di stato fondamentale. Gli stati con $n > 1$ si definiscono stati eccitati ed hanno un contenuto di energia crescente al crescere di n.

Il passaggio da uno stato a un numero quantico minore a quello a numero quantico maggiore si ha per assorbimento di energia. Viceversa il passaggio che avviene con diminuzione di numero quantico comporta l'emissione di questa energia secondo l'espressione $\Delta E = h\nu$; poiché $\nu = (c/\lambda)$ e $n = (1/\lambda)$ allora la variazione di energia è $\Delta E = hc n$ e deve soddisfare inoltre l'espressione (6) per cui:

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{2Z^2\pi^2me^4}{h^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (n_2 > n_1)$$

In definitiva il numero d'onda della radiazione emessa sarà:

$$\frac{1}{n} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{Z^2 2\pi^2 m e^4}{h^3 c} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

Questa espressione è identica alla relazione che abbiamo già visto $n = R(1/n_2^2 - 1/n_1^2)$, introdotta peraltro sperimentalmente all'inizio della discussione sugli spettri atomici. Adesso se consideriamo il caso particolare dell'atomo di Idrogeno ($z = 1$) allora la costante di Rydberg è

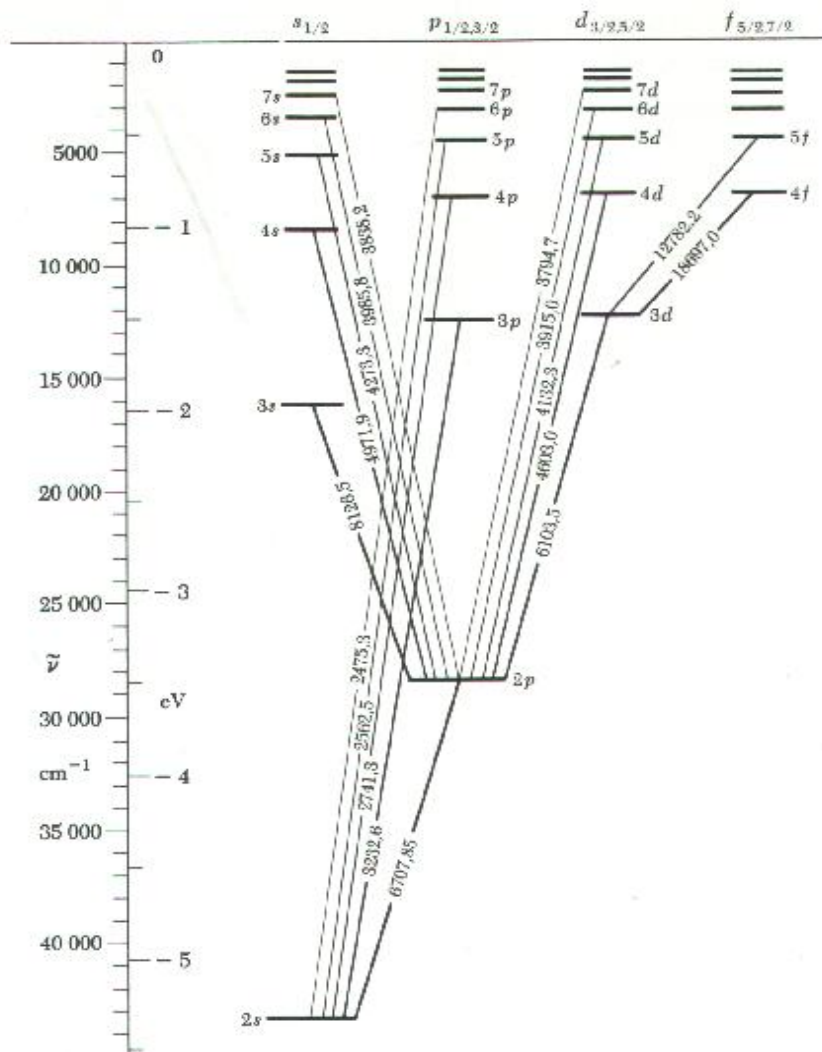
$R = (2\pi^2 m e^4) / (h^3 c)$. Per ottenere il valore corretto per la costante di Rydberg bisogna sostituire ad m la massa ridotta dell'elettrone.

Si può senz'altro affermare che la teoria di Bohr, sebbene sia stata solo un tentativo di spiegare i fenomeni atomici con la fisica classica, rimane comunque di notevole importanza, avendo correlato la struttura atomica con il processo di emissione.

La quantizzazione del moto dell'atomo .

Bohr creò una teoria dei livelli energetici discreti di un atomo. Questo procedimento può essere chiamato *quantizzazione del moto nell'atomo*, i livelli

energetici di un sistema quantomeccanico sono contrassegnati con alcuni numeri quantici .Questi numeri sono i valori numerici che si incontrano nella descrizione quantomeccanica del sistema. Discutiamo ancora sui livelli energetici dando l'interpretazione fisica di alcuni numeri quantici ,ad esempio consideriamo lo schema dei termini per l'atomo di litio neutro ²² .



Schema dei livelli dell'atomo di Litio

La scala delle energie a sinistra esprime l'energia sia in elettronvolt sia in equivalenti numeri d'onde. Le linee orizzontali rappresentano i livelli energetici .

²² La fisica di Berkeley (vol. IV Fisica Quantistica - H. Wichmann) pag.119 Fig.28° A.

Le linee che congiungono i livelli rappresentano le transizioni elettromagnetiche osservate fra questi livelli , e i numeri apposti a queste linee forniscono le lunghezze d'onda in angstrom, delle righe spettrali . Le righe spettrali di particolare importanza sono indicate con linee spesse fra i livelli .

I livelli energetici sono disposti in colonne , ed indicati con “s” , “p” , “d” , “f” ; in realtà l'atomo di litio ha altri livelli , che verrebbero disposti in colonne a destra di quelli rappresentati , ma questi livelli giacciono vicino al livello di ionizzazione e non contribuiscono allo spettro visibile del litio . Si rileva che le righe spettrali ubbidiscono ad una regola interessante : le transizioni avvengono fra due livelli situati in colonne adiacenti , questa regola di selezione menzionata è una caratteristica sorprendente dello spettro dell'atomo di litio e questa regola è spiegabile teoricamente . La spiegazione si basa su due cose : l'isotropia dello spazio fisico , e la piccolezza della costante di struttura fine²³ . A causa della piccolezza della costante di struttura fine, un certo tipo di transizione elettromagnetica ha un 'importanza dominante nella fisica atomica, cioè la transizione in cui l'onda elettromagnetica emessa ha le stesse proprietà di simmetria dell'onda emessa da un piccolo dipolo elettrico oscillante . Chiamiamo onda di dipolo elettrico (o fotone di dipolo elettrico) un'onda , o un fotone, siffatti . Si può dimostrare , nell'ambito della meccanica quantistica, che essa porta con sé una certa quantità h di momento angolare. L'isotropia dello spazio fisico significa che nel mondo non esiste alcuna direzione privilegiata : il comportamento di un sistema isolato non dipende da come è orientato nello spazio . In condizioni molto generali ciò implica (nell'ambito sia della meccanica quantistica sia della meccanica classica) che il vettore momento angolare di un

²³ $\alpha = e^2 / hc \sim 1/137$

sistema isolato si conserva , cioè , non varia nel tempo . Ciò significa che se un atomo emette un fotone di dipolo elettrico il momento angolare dell'atomo prima dell'emissione deve essere uguale al momento angolare dell'atomo dopo l'emissione più il momento angolare portato con sé dal fotone di dipolo . Questo principio di conservazione implica regole di selezione, perché ciascuno stato stazionario di un atomo è caratterizzato da un valore finito del momento angolare .

Secondo la meccanica quantistica , il quadrato del momento angolare di un atomo , trascurando ogni momento angolare che possa essere portato dal nucleo, ha la forma : $J^2 = j(j+1)h^2$,

dove “j” è il numero quantico del momento angolare . I valori possibili di j sono limitati dalla regola secondo cui $2j$ può essere solo un numero intero qualsiasi non negativo , $2j = 0, 1, 2, \dots$, tale che $2j$ sia pari se l'atomo ha un numero pari di elettroni e dispari se il numero di elettroni è dispari . Comunemente, si dice che uno stato caratterizzato dal numero quantico del momento angolare j “ha momento angolare j” . Nell'ambito della meccanica quantistica si può quindi dimostrare che in una transizione di dipolo elettrico da uno stato iniziale di momento angolare j_i a uno stato finale di momento angolare j_f le variazioni permesse del momento angolare $\Delta j = j_f - j_i$ possono essere uguali a -1 , a 0 , oppure a $+1$. Questa è una regola rigorosa , che vale per tutti i sistemi quanto meccanici isolati, siano essi atomi , molecole , o nuclei , e consegue dal principio di conservazione discusso nel paragrafo precedente .Nella fisica atomica esiste un'altra regola di selezione, approssimata, la quale governa le transizioni di dipolo elettrico, e può essere formulata nella maniera seguente : in una transizione di dipolo elettrico il momento angolare orbitale degli elettroni deve variare esattamente di un' unità, ossia $\Delta l = l_f - l_i$, può essere uguale a -1 oppure a $+1$, dove la lettera l, con opportuni pedici , denota il numero quantico del momento

angolare orbitale degli elettroni nell'atomo . “ l ” esprime il modulo del momento angolare associato con il moto orbitale degli elettroni . E' un fatto che ogni elettrone ha anche un momento angolare intrinseco, o “spin” .

Per un elettrone il numero quantico del momento angolare di spin ha il valore $j_{\text{spin}} = 1/2$, e si dice che “l'elettrone ha spin $1/2$ ” . Il momento angolare totale di un elettrone in un atomo è costituito da due parti : è la somma vettoriale del momento angolare orbitale e dello spin²⁴ . I valori teoricamente possibili di l sono tutti i numeri interi non negativi : $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$. Le lettere s,p,d,f, con cui sono contrassegnate le colonne dei livelli energetici sono in realtà lettere di codici per il momento angolare orbitale , dove $s \Rightarrow l = 0$; $p \Rightarrow l = 1$; $d \Rightarrow l = 2$; $f \Rightarrow l = 3$. Si osserva che non è sempre possibile assegnare in maniera definita il numero quantico del momento angolare orbitale ad un livello energetico dell'atomo sebbene possa essere assegnato senza ambiguità nel caso di un atomo alcalino quale il litio . La quantizzazione dei livelli energetici degli atomi è suffragata da dati sperimentali e trova la sua giustificazione teorica nella equazione di Schrödinger ovvero nella natura ondulatoria dell'elettrone . Infatti la funzione d'onda ψ di cui ci occuperemo successivamente dipende da tre numeri quantici , n, l, m oltre che dalle coordinate spaziali x, y, z ..

In conclusione si definiscono i numeri quantici n, l, m , come segue :

- n , numero quantico principale , definisce il valore dell'energia dell'elettrone ;
- l , numero quantico secondario è legato al momento angolare dell'elettrone

$$M = l(l+1)h/2\pi$$

²⁴ Molte particelle elementari, compresi gli elettroni, risultano dotate un momento angolare *intrinseco* (cioè non derivante al loro moto nello spazio) .

determina la forma degli orbitali ;

- m , numero quantico magnetico , può assumere i valori compresi tra -1 e $+1$ ed è in relazione con le componenti del momento angolare rispetto ad un asse .

Le orbite reali sono limitate da un certo numero di *condizioni quantiche* di natura decisamente non classica .Come esempio , si puo' citare la regola che il momento angolare totale dovuto al moto orbitale delle particelle nell'atomo dev' essere un multiplo intero di \hbar .I valori dell'energia totale associata alle orbite permesse dalle condizioni quantiche formano in molti casi un insieme discreto.

Bibliografia

1. Ey Vind H. Wichmann – *La fisica di Berkeley (vol. IV °)* – Zanichelli
1973
2. F.Borghese – *Istituzioni di Fisica teorica – Genal (Messina)* 1972
3. P.Fleury– J.P. Mathieu – *La luce emissione assorbimento propagazione (vol. V°)* –
Zanichelli 1966
4. J. C. Slater, *Teoria quantistica della materia*, Zanichelli, 1980
5. L. I. Schiff, *Quantum mechanics*, McGraw-Hill, 1968
6. P Finocchiaro – R. Pietropaolo – *Lezioni di chimica - Spiegel* 1983
7. Ross Moore – *Strutture atomiche e molecolari - Mathematics Department*,
Macquarie University, Sydney. Copyright © 1997
8. L.Amerio – *Analisi matematica con elementi di analisi funzionale (vol.1°)*
– UTET 1977
9. L. Amerio – *Analisi matematica con elementi di analisi funzionale (vol. 2°)* – UTET 1977

INDICE

INTRODUZIONE	1
I – LE ORIGINI DELLA MECCANICA QUANTISTICA.	4
1) Il crollo della visione “classica” del mondo	5
2) La meccanica classica come limite dell’ottica geometrica.....	6
II - ASPETTI ONDULATORI DELLA MATERIA.....	13
1) Il modello matematico ondulatorio	13
2) Teoria delle onde di De Broglie	14
3) Il principio di sovrapposizione.....	17
4) Il principio di complementarità.	21
III – IL PRINCIPIO DI INDETERMINAZIONE	23
1) Misura delle variabili dinamiche.	23
2) La formulazione del principio	24
3) La relazione di Heisenberg.....	26
4) Espressione del principio in altre forme	27
IV - LA TEORIA FENOMENOLOGICA DI SCHRÖDINGER	29
1) Pacchetti d’onde; velocità di gruppo.....	30
2) L’equazione di Schrödinger.	32
3) Equazioni di continuità; interpretazione fisica delle funzioni d’onda.	34
4) Integrazione dell’equazione di Schrödinger	40

5) Stati stazionari e loro equazione	42
6) Integrazione degli stati stazionari	43
7) Proprietà delle autofunzioni	44
8) Studio dell'equazione di Schrödinger .	47
9) Degenerazione	50
10) Definizione di soluzione fisicamente accettabile	52

V – FONDAMENTI DI MECCANICA QUANTISTICA

1) Postulati della Meccanica Quantistica .	54
2) Lo Spazio di Hilbert	56
3) Definizioni formali .	57
4) Autovalori ed Autofunzioni	61
5) Determinazione dello stati di un sistema	63

VI - L'EVOLUZIONE DEGLI STATI NEL TEMPO

1) Rappresentazione di Schrödinger	66
2) Legge di evoluzione delle funzioni di stato	68
3) Equazioni del moto	72
4) La struttura concettuale della teoria	74

VII - APPLICAZIONE DELLA TEORIA .

1) Gradino di potenziale	76
2) L'oscillatore armonico .	80

APPENDICI.....	90
A - NOTE STORICHE	90
B - FONDAMENTI MATEMATICI.....	100
LA FORMULAZIONE MATRICIALE	100
Approccio Matematico di Dirac	100
Autovalori e autofunzioni	105
Proprietà dello spettro discreto.....	107
Spazio di Hilbert e teorema variazionale	113
Osservabili simultaneamente definite.....	116
DISTRIBUZIONI DI PROBABILITA'	121
Spettro discreto	121
Spettro continuo.	122
I momenti di una distribuzione	123
La funzione caratteristica	125
C - FENOMENI FISICI E PROVE SPERIMENTALI.....	126
Spettro del corpo nero.....	126
Teoria di Planck.....	129
Effetto fotoelettrico.....	132
Effetto Compton.	134
D - L'INTERPRETAZIONE DEGLI SPETTRI ATOMICI.....	138
Gli spettri atomici e la conseguente teoria di Bohr.	138
La teoria di Bohr.	140

La quantizzazione del moto dell'atomo 142

Bibliografia..... 148