



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BARI
ALDO MORO**

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI

CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN FISICA

Tesi di Laurea in Fisica Teorica

La Meccanica delle Matrici di Heisenberg

Relatore:

Chiar.mo prof. Leonardo ANGELINI

Laureando:

Giuseppe IACOBELLIS

ANNO ACCADEMICO 2008-2009

*La fisica non è una rappresentazione della realtà,
ma del nostro modo di pensare ad essa.*

Werner Heisenberg

Indice

Introduzione	iii
1 L'evoluzione della meccanica quantistica	1
1.1 Le origini	1
1.2 La teoria dei quanti di <i>Bohr</i>	4
1.3 La quantizzazione di <i>Wilson-Sommerfeld</i>	10
1.4 Critiche alla vecchia teoria dei quanti	14
1.5 Dualità e dualismo: l'ipotesi di <i>de Broglie</i>	15
1.6 La meccanica ondulatoria di <i>Schrödinger</i>	18
2 La meccanica matriciale di <i>Heisenberg</i>	23
2.1 Contesto storico e idea di base	23
2.2 Sviluppo formale della teoria	27
2.2.1 Calcolo matriciale	33
2.2.2 Oscillatore Armonico	35
2.3 Reazioni alla teoria e rapporto con la meccanica ondulatoria di <i>Schrödinger</i>	37
3 L'unificazione di <i>Dirac</i>	40
3.1 La meccanica quantistica moderna: principi	40
3.2 Operatori e matrici: trasformazioni unitarie	44
3.3 Schema di <i>Heisenberg</i> e schema di <i>Schrödinger</i>	48
3.3.1 Conservazione delle grandezze fisiche in meccanica quan- tistica	52
3.4 La meccanica delle matrici nel formalismo moderno	53

INDICE

ii

A Cronologia essenziale	56
B Il metodo WKB	59
Bibliografia	66
Ringraziamenti	68

Introduzione

Il perfezionamento del formalismo della meccanica quantistica ha aperto la strada ad innumerevoli applicazioni, quali ad esempio la teoria degli spettri di righe, del legame chimico, dello stato solido, in particolare della conduzione metallica.

Da non sottovalutare, inoltre, sono le conseguenze concettuali ad esso connesse: con questi risultati può dirsi chiusa una crisi di idee lunga un quarto di secolo, paragonabile, se non superiore, a quella generata dalla teoria della relatività.

Per meglio comprendere l'importanza di una tale "rivoluzione culturale" è necessario però incastorarla in una evoluzione storica, contestualizzandone i successi e i fallimenti.

Si è arrivati alla meccanica quantistica moderna dopo un breve ma tortuoso percorso di gestazione, lungo circa un trentennio (1900-1932, si veda a tal proposito la cronologia essenziale in appendice), in cui spiccano i due schemi principali di pensiero datati 1925-1926: la meccanica ondulatoria di Schrödinger, approccio oggi abbondantemente preferito per le ragioni che vedremo in seguito, e la meccanica matriciale di Heisenberg, comunque fondamentale nello sviluppo di idee successivo.

Analizzare ancora oggi i lavori costitutivi di quest'ultima non ha solo il sapore di una nostalgia o di una erudizione storica; si tratta invece di restituire alla rivoluzione quantistica la sua radicalità originaria, non solo per il suo valore storico, ma per le sue conseguenze fisiche e filosofiche che ci impegnano a riconsiderare completamente il nostro modo di rapportarci alla natura. Il cambiamento dell'idea della natura, comporta il completo abbandono degli strumenti classici di descrizione del mondo, prima ridotto

a oggetto inerte e passivo delle nostre rappresentazioni meccaniciste, ora invece permeato da una nuova “forma spirituale”, per usare le parole di Heisenberg, “che si riflette in un Dio che non solo gioca a dadi con il mondo rispettandone la libertà creaturale che si riflette nell’indeterminazione, ma anche in un nuovo rapporto soggetto-oggetto”[11].

Nel presente lavoro di tesi sarà sostanzialmente affrontato il problema della contestualizzazione storica e concettuale di questa teoria.

Nello specifico, il primo capitolo sarà una rassegna sui modelli teorici che si sono susseguiti dal 1900 in avanti, sottolineando principalmente la rete di motivazioni che hanno portato alla formulazione degli stessi: evidenziarne dunque i problemi e i punti di forza, aggiornando di volta in volta il grado di conoscenza raggiunto dall’epoca. Sarà dunque un percorso finalizzato all’analisi della genesi e dello sviluppo della teoria quantistica, affrontato da un punto di vista concettuale. Dalla vecchia teoria dei quanti di Bohr, passando attraverso le regole di quantizzazione sviluppate da Sommerfeld (ricavabili a loro volta, dallo sviluppo del metodo di approssimazione semi-classica WKB, presentato in appendice), si arriverà alla formulazione della meccanica ondulatoria di Schrödinger, basata sull’ipotesi di de Broglie.

Nel secondo capitolo verrà trattata in dettaglio la meccanica delle matrici di Heisenberg, seconda versione, alternativa a quella ondulatoria, della meccanica quantistica ai suoi albori. Analizzato lo spirito filosofico che ha guidato Heisenberg, si vedranno i principi base su cui la teoria è basata, per poi passare finalmente al suo sviluppo formale, sulla falsa riga dell’articolo originale del 1925. Per ultimo, saranno passate in rassegna le reazioni alla teoria e alcune sue semplici applicazioni, quale l’oscillatore armonico unidimensionale, mediante l’uso del calcolo matriciale.

Nell’ultimo capitolo sarà raggiunta la sintesi tra le due formulazioni, ridotte semplicemente a due diverse rappresentazioni nello stesso formalismo operatoriale. Saranno presentati, in breve, i postulati su cui si regge la meccanica quantistica moderna, nella formulazione di Dirac e von Neumann. Entrando più nello specifico, mediante la teoria delle trasformazioni unitarie, si parlerà dei due schemi di Heisenberg e Schrödinger e del modo attraverso il quale è possibile ricavare da uno di questi, i concetti base della formulazione originaria della meccanica delle matrici.

Capitolo 1

L'evoluzione della meccanica quantistica

Si partirà accennando a quelle che sono state le tappe principali verso lo sviluppo della teoria quantistica. Attraverso un approccio storico e concettuale, saranno tralasciati sviluppi formali o descrizioni dettagliate degli esperimenti cruciali, spostando l'attenzione sulla naturale consequenzialità delle idee: punto fondamentale sarà l'origine della teoria, per poi passare alla descrizione della vecchia teoria dei quanti di Bohr e Sommerfeld, mettendone in risalto le relative regole di quantizzazione.

Verrà inoltre presentata, in sintesi, la meccanica ondulatoria di Schrödinger con particolare riferimento all'ipotesi di de Broglie, supporto teorico sulla quale è basata.

1.1 Le origini

Le idee precorritrici della meccanica quantistica sono ascrivibili sostanzialmente a due opere fondamentali, relative alla teoria dei quanti di luce, dovute a Max Planck (1900) e Albert Einstein (1905), a cui vanno aggiunte la teoria dei calori specifici, sempre dovuta ad Einstein (1906) e la quantizzazione delle orbite elettroniche in un atomo, da attribuire a Niels Bohr e ad Arnold Sommerfeld (1913). Con queste nuove scoperte si chiuse il predominio dei concetti della dinamica e dell'elettrodinamica classica nell'interpretazione

dei fenomeni della fisica atomica e molecolare, in cui si riconosce il ruolo fondamentale degli elettroni nell'interazione radiazione-materia.

L'introduzione del quanto d'azione h di Planck venne inizialmente percepita come la comparsa di un corpo estraneo all'interno delle teorie classiche, al tempo incontrovertibili: in questo scenario, il nuovo formalismo della meccanica quantistica effettuò un'intima fusione tra le leggi della fisica classica con il quanto d'azione stesso. Tale fusione fu già auspicata, con brillante intuizione, dallo stesso Bohr nel tentativo di risolvere i problemi relativi al modello atomico *planetario* di Rutherford e che portò alle prime regole di quantizzazione nelle transizioni energetiche all'interno dell'atomo.

Planck è condotto all'idea dei quanti di energia dallo studio della radiazione di corpo nero (materiale con potere di assorbimento teorico pari ad uno), ossia dal problema della determinazione teorica della funzione $\rho(\nu, T)$ che descrive la distribuzione spettrale (secondo la frequenza ν) del potere emissivo della radiazione in equilibrio termico con la materia alla temperatura assoluta T . L'importanza di tale funzione discende da un teorema dovuto a Kirchhoff (1859), che le assegna una certa universalità, data dall'indipendenza della stessa da parametri che siano diversi dalla frequenza e dalla temperatura (di fatto tale funzione è invariante per il tipo di materiale). Aiutato da una formula dovuta a Wien, valida ad alte frequenze, e scongiurando la difficoltà della teoria classica di Rayleigh-Jeans nella spiegazione del fenomeno, nota con il nome di *catastrofe ultravioletta*, Planck arriva alla forma corretta della legge:

$$\rho(\nu, T) = \frac{\alpha \nu^3}{\exp(\beta \nu / T) - 1},$$

dove le costanti α e β sono connesse alle costanti universali velocità della luce nel vuoto c , costante di Boltzmann k_b e la suddetta h , con le sostituzioni $\alpha = 8\pi h c^{-3}$ e $\beta = h k_b^{-1}$ (in unità di Gauss). Successivamente tale relazione sarà dedotta da Planck da principi statistici, spinto, usando le sue parole, da un "*atto di disperazione*". La sua deduzione si basa nella miscela di una concezione interamente classica dell'equilibrio tra la radiazione e gli oscillatori armonici con cui si sono approssimate la particelle delle pareti del corpo nero, che emettono e assorbono la radiazione, e di una ipotesi statistica, tutt'altro che classica, riguardo a questi oscillatori. In breve,

tale ipotesi si basava sulla determinazione del numero di modi possibili di distribuire l'energia totale U del sistema tra gli oscillatori, supponendo la U composta di elementi "finiti" indivisibili ed indistinguibili di energia ϵ proporzionale a ν nel modo $\epsilon = h\nu$. Si comprende la cautela di Planck, costretto a fare il primo passo verso l'ignoto, assumendo l'esistenza di tali elementi finiti (o più propriamente *quanti di energia*) che Einstein accetterà senza riserve, traendone fondamentali conseguenze, quali, ad esempio, la teoria dei calori specifici già accennata in precedenza.

Il processo di "discretizzazione" già avviato, fu audacemente esteso anche alla luce. Mediante un ragionamento termodinamico Einstein concluse che una radiazione monocromatica si comporta come un gas consistente di quanti puntiformi indipendenti di energia $h\nu$. Il salto compiuto non è da poco: qui si parla di quanti di energia come costituenti della luce, o meglio, del campo elettromagnetico nel vuoto. Il ragionamento porta in un certo senso ad un ritorno all'interpretazione corpuscolare dell'emissione dovuta a Newton, da lungo tempo abbandonato in luogo del punto di vista ondulatorio avanzato da Huygens, in ragione di evidenze sperimentali tutt'ora valide, quali ad esempio, le esperienze di interferenza e diffrazione. Punto cruciale della questione è la spiegazione dell'effetto fotoelettrico, vale a dire l'emissione di elettroni da parte di superfici metalliche illuminate da una radiazione monocromatica. Questioni classicamente inspiegabili erano l'esistenza di una frequenza di soglia sotto la quale il fenomeno non aveva luogo e in più l'inaspettata dipendenza dell'energia dei fotoelettroni dalla frequenza stessa, anziché dall'intensità della radiazione incidente. Questo comportamento appare naturale se si ammette che l'emissione di un elettrone sia dovuta all'assorbimento di un singolo quanto $h\nu$. Perseguendo questa convinzione Einstein predisse sia l'esistenza di un valore minimo dell'energia di legame di un elettrone $h\nu_0$, dipendente dal metallo, sia l'esistenza di un limite superiore $h(\nu - \nu_0)$ per lo spettro di energia cinetica degli elettroni estratti da luce di frequenza ν . Queste previsioni furono indirettamente verificate da Millikan nel 1916, dopo la determinazione accurata della carica dell'elettrone: il valore di e portò a quantificare la costante h , il cui valore era all'epoca stimato a $6.5710^{-27} \text{erg} \cdot \text{s}$, in buon accordo con la misura attualmente accettata pari a $(6.626176 \pm 0.000036)10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ed esattamente

uguale a quello trovato indipendentemente da Planck nel già citato studio del corpo nero.

Completando il discorso sulle proprietà corpuscolari della luce si osserva che, mentre nella teoria ondulatoria secondo Maxwell la luce viene emessa sotto forma di onde sferiche, l'emissione di un quanto è concepita come l'espulsione di una particella che si allontana in una data direzione con velocità c e con impulso $p = \epsilon/c$, relazione relativistica tra energia e impulso per una particella con massa a riposo nulla. L'atomo che emette dovrà subire un impulso di rinculo pari a $\epsilon/c = h\nu/c$ nella direzione opposta a quella di emissione del quanto (o meglio, *fotone*). Detta $\omega = 2\pi\nu$ la pulsazione e \vec{k} il vettore d'onda di modulo $2\pi/\lambda$ (con λ lunghezza d'onda), si hanno le relazioni fondamentali:

$$\epsilon = \hbar\omega, \quad \vec{p} = \hbar\vec{k}, \quad (1.1.1)$$

dove \hbar è la costante di Planck ridotta, pari a $h/2\pi$.

1.2 La teoria dei quanti di *Bohr*

La cosiddetta *vecchia teoria dei quanti di Bohr* è sostanzialmente un insieme di risultati, per lo più caratterizzati da prescrizioni euristiche, ottenuti tra il 1913 e il 1925. Tale teoria, lungi dal poter essere considerata completa, ha avuto il merito di anticipare, almeno nello spirito, la meccanica quantistica moderna.

Fulcro della teoria è il modello atomico di Bohr, introdotto allo scopo di risolvere le difficoltà legate al preesistente modello di Rutherford. I problemi principali del modello di Rutherford sono legati di fatto all'elettrodinamica classica, la quale prevede una instabilità delle orbite degli elettroni dovuta alle perdite di energia per irraggiamento, essendo tali cariche in moto accelerato. Ovviamente questa instabilità è in palese contrasto con le più ovvie proprietà degli atomi: gli atomi osservati sperimentalmente sono stabili. Il modello si rivela insoddisfacente anche per altre ragioni che possono essere illustrate nel caso più semplice dell'atomo di idrogeno: il sistema in esame, trascurando le perdite radiative di energia, presenta numerose analogie con il problema dei due corpi tipico della meccanica celeste. L'elettrone deve muoversi attorno al nucleo su un'orbita ellittica con il protone in uno dei

due fuochi: si deduce, che per un'orbita chiusa, l'energia totale E è negativa ed è legata al periodo di rivoluzione $T = 2\pi/\omega$, con ω velocità angolare media, e al semiasse maggiore a dell'ellisse, dalle relazioni

$$E = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 2a}, \quad \omega^2 = \frac{e^2}{ma^3}, \quad (1.2.1)$$

nelle quali e e m sono rispettivamente carica e massa dell'elettrone. Semiasse e periodo sono legati dalla terza legge di Keplero $T \propto a^{3/2}$ e, inoltre, variando E , possono assumere valori arbitrari. Per questo il modello, osserva Bohr, di per sè non determina in alcun modo le dimensioni dell'atomo, e le (1.2.1) non pongono alcun limite inferiore all'energia del sistema, cosa che ha una parte importante, come già notato, nel problema dell'instabilità. Il merito di Bohr è stato quello di non cercare rimedio nell'abbandono completo del modello, ma semmai nell'applicazione delle idee di Planck e Einstein sulla quantizzazione del movimento nelle orbite atomiche sempre nell'economia del modello di Rutherford.

Bohr cominciò con due postulati di natura molto generale:

1. Ogni atomo possiede una successione discreta di valori possibili dell'energia, detti *livelli energetici* E_1, E_2, E_3, \dots , dove il livello più basso è detto *stato fondamentale*. Tale postulato non fa altro che estendere dagli oscillatori di Planck all'atomo, l'idea che in un sistema legato i movimenti ammessi sono quantizzati, senza tuttavia specificare da quale regola di quantizzazione debbano essere governati.
2. L'atomo può compiere *salti quantici* (transizioni) da un livello energetico ad un altro. La differenza di energia viene emessa o assorbita mediante l'emissione di un fotone di frequenza ν . La conservazione dell'energia in tale transizione viene espressa tramite la *condizione di Bohr*:

$$h\nu = E_n - E_m, \quad (1.2.2)$$

dove E_n e E_m sono i due livelli (superiore ed inferiore rispettivamente) tra cui avviene la transizione.

Si nota immediatamente come il postulato 2 porti a concepire spettri atomici discreti (a righe) caratteristici per ogni atomo, come confermato spe-

rimentalmente; per di più, dà un'interpretazione alle regolarità a lungo rimaste incomprese, già note con il nome di *principio di combinazione di Ritz*. Quest'ultimo afferma che il numero d'onda $1/\lambda$ di ogni riga spettrale si può esprimere come differenza tra due "termini" di un sistema caratteristico dell'atomo emettente. La (1.2.2) non fa che confermare questa regola euristica, con la preziosa informazione che i "termini", a meno di un fattore hc , sono proprio i livelli energetici dell'atomo. L'evidenza sperimentale di tali stati stazionari si è avuta attraverso il famoso esperimento di J. Franck e G. Hertz (1913): l'interazione tra elettroni, aventi una certa energia cinetica iniziale, e atomi di un gas all'interno di un tubo catodico, evidenziava i livelli energetici previsti dal postulato 1. Gli urti potevano essere elastici (l'elettrone, non avendo sufficiente energia, non è in grado di eccitare l'elettrone più esterno dell'atomo del gas che rimane nello stato fondamentale E_1) o anelastici (l'elettrone cede la sua energia al livello più esterno dell'atomo che rimane in uno stato eccitato).

Un caso immediato che permise a Bohr di formulare una regola semplice per la quantizzazione dei livelli è quello dell'atomo di idrogeno.

Lo studio degli spettri di emissione e assorbimento dell'atomo di idrogeno, nel 1885, ha portato alla formulazione di una legge empirica a cui obbediscono tutte le frequenze osservate:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (1.2.3)$$

detta *formula di Balmer*, dove n e m sono interi positivi ($m > n$) e R è una costante numerica caratteristica dell'idrogeno (*costante di Rydberg*). La (1.2.3) trova la sua successiva generalizzazione, dovuta a Rydberg, nella relazione

$$E_n = -\frac{Rh}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.2.4)$$

dove R , che andrebbe indicata più esattamente con il simbolo R_H , per distinguerla da costanti analoghe per sistemi idrogenoidi, è pari a 109678 cm^{-1} , mentre n è un intero, detto *numero quantico principale* e rappresenta lo stato energetico del sistema.

La verifica della (1.2.4), considerando i livelli energetici dell'atomo di idrogeno funzioni del numero quantico n , è compatibile con il cosiddetto

principio di corrispondenza, vera linea guida del pensiero di Bohr, fondamentale anche per il successivo sviluppo di idee. Il principio di corrispondenza afferma sostanzialmente che un sistema quantistico è riconducibile al corrispondente caso classico per $n \rightarrow \infty$, vale a dire al limite del continuo. In altre parole, le predizioni della teoria quantistica relative al comportamento di qualunque sistema fisico devono corrispondere alle predizioni della fisica classica nel limite secondo il quale i numeri quantici che descrivono lo stato del sistema diventano molto grandi. Seguendo questa condizione, si è portati a stabilire una certa analogia tra la teoria classica e quella quantistica: tale “corrispondenza” si spinge fino ai dettagli più specifici e deve fungere da guida nell’interpretazione dei risultati della nuova teoria.

Vediamo ora, come, tramite l’applicazione di tale principio, è possibile determinare senza alcuna ambiguità il valore numerico della costante R . Consideriamo un elettrone in moto su un’orbita kepleriana periodica, di energia corrispondente ad uno dei livelli E_n della serie di Balmer. Il periodo T e la frequenza fondamentale $\nu = 1/T$ si ricavano facilmente dalle (1.2.1):

$$\nu^{(1)}(E) = \frac{1}{\pi e^2} \left(\frac{2|E|^3}{m} \right)^{1/2}. \quad (1.2.5)$$

Durante il moto, l’elettrone emette una radiazione data dalla sovrapposizione di onde monocromatiche le cui frequenze sono uguali alla (1.2.5); l’ordine delle armoniche di questa radiazione aumenta all’aumentare dell’eccentricità dell’orbita ellittica. La radiazione viene emessa in un fascio continuo ed è accompagnata da una diminuzione di energia E .

Questo dovrebbe essere comparato con la perdita di energia relativa ai salti quantici discreti della teoria di Bohr. Quando n è grande, la distanza del livello E_n dai livelli vicini è un multiplo intero della quantità $dE/dn = 2Rh/n^2$; per tutte le transizioni in cui la variazione relativa $\Delta n/n$ del numero quantico principale è piccola, la frequenza emessa, come nella teoria classica, è un armonica di ordine $\Delta n - 1$ di una certa frequenza fondamentale

$$\nu^{(2)} \approx 2 \frac{R}{n^3} = 2 \left(\frac{|E_n|^3}{Rh^3} \right)^{1/2}. \quad (1.2.6)$$

Nel limite di n grandi, l’energia E_n viene persa in una successione di piccoli e numerosi salti quantici, e lo spettro delle frequenze emesse, di conseguen-

za, deve essere identico allo spettro classico, in accordo con il principio di corrispondenza. In altre parole,

$$\nu^{(2)} \rightarrow \nu^{(1)}(E) \quad (n \rightarrow \infty).$$

Analizzando le espressioni (1.2.5) e (1.2.6), si vede finalmente che

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}. \quad (1.2.7)$$

Il valore sperimentale di R è conosciuto con estrema precisione e si accorda ottimamente al valore teorico previsto dalla (1.2.7). Questo è uno dei più brillanti risultati della teoria di Bohr.

Possiamo ora riassumere i postulati sui quali si basa il modello di Bohr, in quattro punti fondamentali:

- un elettrone in un atomo si muove in un'orbita circolare attorno al nucleo sotto l'influenza dell'interazione coulombiana tra l'elettrone e il nucleo, seguendo le leggi dell'elettromagnetismo classico;
- invece delle infinite orbite possibili nella fisica classica, l'elettrone può muoversi solo in un'orbita il cui momento angolare è un multiplo di \hbar ;
- nonostante la carica sia costantemente accelerata, questa non emette radiazione elettromagnetica. Quindi, la sua energia totale E rimane costante;
- la radiazione elettromagnetica viene emessa nel momento in cui l'elettrone, inizialmente in moto su un'orbita di energia E_i , salta istantaneamente su un'orbita di energia E_f . La frequenza della radiazione emessa è uguale alla quantità

$$\nu = \frac{E_f - E_i}{h}.$$

Vedremo che la quantizzazione del momento angolare orbitale conduce alla quantizzazione dell'energia totale dell'elettrone nel caso di orbite circolari.

Questi postulati fungono da collante fra la fisica classica e quella quantistica: comunque non dovremmo sorprenderci se le leggi della fisica classica, basate sulla nostra continua esperienza con sistemi macroscopici, non siano

completamente valide se applicate a sistemi microscopici, quale può essere appunto l'atomo.

Consideriamo un atomo costituito da un nucleo di carica $+Ze$ e massa M e da un elettrone di carica $-e$ e massa m . Assumiamo che la massa dell'elettrone sia trascurabile rispetto a quella del nucleo, di conseguenza si avrà che il nucleo rimane fisso nello spazio. La condizione di stabilità, seguendo la fisica classica è

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} = m \frac{v^2}{r}, \quad (1.2.8)$$

dove v è la velocità dell'elettrone nella sua orbita, r il raggio dell'orbita e ϵ_0 la costante dielettrica nel vuoto. Il momento angolare dell'elettrone $L = mvr$ deve essere una costante del moto, dato che la forza agente sull'elettrone è interamente diretta lungo la direzione radiale. Applicando la condizione di quantizzazione sul momento angolare orbitale si ha:

$$mvr = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (1.2.9)$$

risolvendo in v e risostituendo nella (1.2.8) si ottiene:

$$r = 4\pi\epsilon_0 \frac{n^2\hbar^2}{mZe^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.2.10)$$

Ora calcoliamo l'energia totale dell'elettrone in moto su una delle orbite permesse. Definiamo l'energia potenziale in maniera tale che sia zero nel momento in cui l'elettrone è a distanza infinita dal nucleo. Quindi tale energia potenziale V sarà ottenuta da:

$$V = - \int_r^\infty \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

L'energia cinetica K può essere calcolata usando la (1.2.8):

$$K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2r}.$$

Quindi l'energia totale E quindi risulta essere:

$$E = K + V = - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 2r} = -K,$$

da cui, usando la (1.2.10):

$$E = - \frac{mZ^2e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 2\hbar^2} \frac{1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.2.11)$$

Vediamo finalmente che la quantizzazione del momento angolare dell'elettrone conduce alla quantizzazione della sua energia. Dunque la (1.2.9) è la regola di quantizzazione cercata. Da notare nella (1.2.11) la dipendenza da n^{-2} .

Il successo del modello di Bohr, quantificato nell'accordo con i dati sperimentali, non ha fatto altro che aumentare l'alone di mistero attorno alla natura dei postulati su cui si basa. Ciò che era più difficile da accettare all'epoca era l'intima relazione che intercorreva tra la quantizzazione del momento angolare dell'elettrone in movimento su una orbita circolare e la quantizzazione alla Planck dell'energia totale di un corpo, quale può essere l'elettrone, eseguendo semplicemente un moto armonico.

1.3 La quantizzazione di *Wilson-Sommerfeld*

Un pò di luce sulla questione fu fatta da W. Wilson e A. Sommerfeld nel 1916. Furono enunciate alcune regole di quantizzazione per ogni tipo di sistema le cui coordinate fossero funzioni periodiche del tempo. Tali regole includono le quantizzazioni di Bohr e Planck come casi particolari, dunque, in un certo senso, si può dire che permettono di delineare i limiti di applicabilità della *vecchia teoria dei quanti*.

Per ogni sistema fisico in cui le coordinate sono funzioni periodiche del tempo, esiste una condizione di quantizzazione per ogni coordinata. Tale condizione può essere espressa:

$$\oint p_q dq = n_q h, \quad (1.3.1)$$

dove q è una delle coordinate del sistema e p_q è l'impulso associato a detta coordinata, mentre l'integrale è effettuato lungo un periodo della coordinata q .

Il significato della (1.3.1) può essere meglio illustrato se applicato a qualche esempio specifico. Consideriamo un oscillatore armonico unidimensionale e sia x la coordinata di posizione. La sua energia totale, espressa in termini di posizione e impulso, è data da

$$E = K + V = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} \Leftrightarrow \frac{p_x^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E/k} = 1,$$

dove k è la costante elastica dell'oscillatore. Si osserva che la relazione tra p_x e x è proprio l'equazione di una ellisse. Ogni istante del moto dell'oscillatore è rappresentato da un punto nello spazio delle fasi: l'ellisse che si ottiene è detta *diagramma di fase* dell'oscillatore lineare. I semiassi a e b dell'ellisse

$$\frac{p_x^2}{b^2} + \frac{x^2}{a^2} = 1,$$

risultano essere, confrontando con l'equazione prima trovata, pari a:

$$b = \sqrt{2mE}, \quad a = \sqrt{2E/k},$$

mentre l'area, che è proprio $\oint p_x dx$, è pari a πab . Nel nostro caso quindi:

$$\oint p_x dx = \frac{2\pi E}{\sqrt{k/m}},$$

ma $\sqrt{k/m} = 2\pi\nu$, dove ν è la frequenza di oscillazione, da cui:

$$\oint p_x dx = \frac{E}{\nu}.$$

Se usiamo ora la (1.3.1) si ottiene:

$$\oint p_x dx = \frac{E}{\nu} = n_x h = nh,$$

oppure, il che è lo stesso

$$E = nh\nu,$$

che è proprio la regola di quantizzazione di Planck. Da notare che gli stati di oscillazione permessi sono rappresentati da una serie di ellissi nello spazio delle fasi, l'area compresa tra un'ellisse e la successiva è sempre pari ad h . Vediamo che la situazione classica corrisponde al caso in cui $h \rightarrow 0$: tutti i valori di energia sono permessi e quindi tutte le ellissi possibili. La quantità $\oint p_x dx$ è spesso chiamata *integrale di fase* e in meccanica classica corrisponde all'integrale di *azione* su una oscillazione. Per questo il quanto di Planck h è anche detto *quanto di azione*.

E' possibile dedurre, come detto, anche la quantizzazione del momento angolare orbitale di Bohr partendo dalla (1.3.1).

Un elettrone in moto su un'orbita circolare di raggio r ha momento angolare $L = mvr$ costante. Essendo la coordinata angolare ϑ una funzione

periodica del tempo, un suo grafico al variare di t avrà un andamento a dente di sega, crescente linearmente da zero a 2π in un periodo. La (1.3.1) diventa, in questo caso:

$$\oint L d\vartheta = nh,$$

ma

$$L \int_0^{2\pi} d\vartheta = 2\pi L,$$

da cui si ottiene la nota quantizzazione di Bohr:

$$L = n\hbar.$$

Una interpretazione più fisica di tale regola di quantizzazione può essere data dall'ipotesi del 1924 di de Broglie (cfr. paragrafo 1.5). Scriviamo la quantizzazione del momento angolare come

$$mvr = pr = n\hbar, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

dove p è l'impulso di un elettrone in un'orbita permessa di raggio r . Se a p sostituiamo nella precedente l'espressione della lunghezza d'onda di de Broglie $p = h/\lambda$, l'equazione diventa:

$$2\pi r = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.3.2)$$

Quindi sono permesse le orbite le cui circonferenze possono contenere esattamente un numero intero di lunghezze d'onda di de Broglie. Si immagini l'elettrone, con la sua onda di de Broglie associata, in moto su un'orbita circolare a velocità costante. L'onda di lunghezza d'onda λ , è quindi avvolta ripetutamente attorno all'orbita circolare. L'onda risultante che si è prodotta avrà intensità nulla in ogni punto, finchè non sarà in fase ad ogni altra onda che attraversa quel punto. Se le onde sono esattamente in fase nello stesso punto che attraversano allora in quel punto l'orbita avrà luogo e conterrà un numero intero di lunghezze d'onda di de Broglie. Se l'equazione (1.3.2) è violata avremo che le onde interferiranno ad ogni attraversamento in un punto in maniera tale che l'intensità risultante sia in media zero. Se pensiamo che l'intensità media delle onde è supposta essere la probabilità di misurare dove la particella si trovi, avremo che un elettrone non potrà essere trovato nell'orbita in questione.

Una delle più importanti applicazioni della quantizzazione di Wilson-Sommerfeld è il caso dell'atomo di idrogeno in cui si è assunto che l'elettrone si possa muovere in orbite ellittiche. Tale problema fu affrontato da Sommerfeld stesso per spiegare la struttura fine dello spettro dell'atomo di idrogeno. Quest'ultima non è altro che la separazione delle linee spettrali in diverse componenti, separazione comune a tutti gli spettri atomici. Seguendo il modello di Bohr, questo si traduce in una singolo stato energetico dell'atomo di idrogeno composto da diversi stati caratterizzati da energie assai prossime.

Inizialmente Sommerfeld valutò la forma delle orbite ellittiche permesse. Descrivendo il moto in termini delle coordinate polari r e ϑ , applicò le due condizioni di quantizzazione:

$$\oint L d\vartheta = n_\vartheta h, \quad \oint p_r dr = n_r h.$$

La prima condizione sul momento angolare orbitale

$$L = n_\vartheta \hbar, \quad n_\vartheta = 1, 2, 3, \dots,$$

porta alle stesse restrizioni previste per le orbite circolari.

La seconda condizione (che non è applicabile nel caso di orbite puramente circolari) conduce alla seguente relazione tra L e a/b , rapporto tra semiasse maggiore e semiasse minore dell'orbita

$$L(a/b - 1) = n_r h, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

Applicando una condizione di stabilità analoga alla (1.2.8), è possibile ottenere una terza condizione. Da queste equazioni Sommerfeld valutò i semiassi a e b dell'orbita ellittica e inoltre l'energia totale E di un elettrone su quest'orbita. I risultati sono:

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{\mu Z e^2} \quad (1.3.3)$$

$$b = a \frac{n_\vartheta}{n} \quad (1.3.4)$$

$$E = - \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\mu Z^2 e^4}{2n^2 \hbar^2}, \quad (1.3.5)$$

dove μ è la massa ridotta dell'elettrone e dove il numero quantico n è definito da

$$n = n_\vartheta + n_r.$$

Tenendo conto che $n_\vartheta = 1, 2, 3, \dots$ e che $n_r = 0, 1, 2, \dots$, n può assumere i valori $1, 2, 3, \dots$. L'intero n è detto *numero quantico principale*, mentre n_ϑ è detto *numero quantico azimutale*. L'equazione (1.3.4) mostra che la forma dell'orbita (il rapporto tra semiasse maggiore e semiasse minore) è determinata dal rapporto n_ϑ/n . Per $n_\vartheta = n$ le orbite sono circolari di raggio a . Si osservi che l'equazione che fornisce a in funzione di n , è del tutto analoga alla (1.2.10). Le orbite caratterizzate dallo stesso n sono dette *degeneri*.

1.4 Critiche alla vecchia teoria dei quanti

Nonostante i numerosi successi della teoria di Bohr, il modello non è comunque esente da critiche. Riassumiamo le difficoltà legate a tale teoria in quattro punti fondamentali:

- la teoria ci dice come trattare i sistemi periodici, utilizzando le regole di quantizzazione di Wilson-Sommerfeld; tuttavia esistono un gran numero di sistemi che non possono essere considerati periodici. Tra l'altro i sistemi periodici per cui tali regole trovano fondamento fisico nella relazione di de Broglie, che tratteremo a breve, sono veramente pochi;
- sebbene la teoria ci dica come calcolare le energie degli stati permessi di alcuni sistemi e le frequenze dei fotoni emessi o assorbiti nel momento in cui il sistema compie una transizione tra stati consentiti, nulla prescrive riguardo le probabilità che tali transizioni avvengano. Per esempio, non sappiamo dalla teoria come calcolare l'intensità delle linee spettrali;
- quando applicata agli atomi, la teoria è davvero soddisfacente solo per atomi ad un elettrone. Gli elementi alcalini (*Li*, *Na*, *K*, *Rb*, *Cs*) possono essere trattati approssimativamente solo perchè si comportano in maniera simile all'atomo ad un elettrone. La teoria fallisce completamente se applicata già all'atomo di *He*, che contiene solo due elettroni (problema dei tre corpi);

- infine si potrebbe menzionare la critica soggettiva relativa ad una certa mancanza di coerenza all'interno della teoria.

E' proprio in risposta a tali problemi che si svilupparono indipendentemente le due teorie quantistiche principali del 1925, che hanno gettato le basi per quella che è la meccanica quantistica moderna: la meccanica ondulatoria di Schrödinger, che trova la sua ispirazione nell'ipotesi di de Broglie, e la meccanica delle matrici ideata da Heisenberg e formalizzata in seguito da Born e Jordan, che sarà analizzata in dettaglio nel capitolo successivo.

1.5 Dualità e dualismo: l'ipotesi di *de Broglie*

Una conseguenza naturale delle difficoltà elencate è una critica del metodo seguito, che non risparmia le stesse orbite di Bohr, la cui realtà fisica viene messa in dubbio, nonostante il loro successo nel caso dell'atomo di idrogeno.

Uno dei grandi problemi che questo periodo di gestazione della meccanica quantistica eredita da quello precedente è il sussistere del paradossale *dualismo onda-corpuscolo* nella teoria della luce: il fatto che questa possiede una natura ondulatoria, esibita palesemente nei fenomeni di interferenza e diffrazione, ma anche proprietà corpuscolari, suggerite nell'analisi di Einstein dell'effetto fotoelettrico. A questo proposito va detto che prima della scoperta dell'effetto Compton, vale a dire l'interazione di raggi X con un cristallo di calcite che evidenziava il comportamento ondulatorio della luce, l'esistenza del quanto di luce era stata verificata sperimentalmente solo dalle misure di Millikan, che considerava poco convincente la sua stessa verifica dell'equazione fotoelettrica di Einstein. Dopo che Einstein affermò che i quanti di luce erano dotati sia di energia sia di quantità di moto, e dopo l'interpretazione quantistica dell'effetto Compton, molti fisici continuarono a cercare idee alternative a quella del quanto di luce. Tra questi vi era Bohr, il quale era convinto che il quanto di luce fosse un concetto ausiliario. Egli osservò come l'effetto Compton aveva dimostrato l'esistenza del quanto di luce solo attraverso i principi di conservazione dell'energia e della quantità di moto. Pertanto, cominciò a mettere in dubbio la validità di questi stessi principi proprio nei processi elementari d'interazione tra radiazione e materia. L'alternativa proposta da Bohr era quella di “abbandonare ogni tenta-

tivo di connettere causalmente le transizioni in atomi diversi, ed in specie di applicare direttamente [ossia ad ogni singola interazione] i principi di conservazione dell'energia e della quantità di moto". Questa idea si esplicitò nel 1924 in un lavoro con Kramers e Slater, in cui esaminarono l'adeguatezza della loro teoria a spiegare i fatti sperimentali. Trovarono, quindi, che esistevano fenomeni in cui le loro previsioni erano diverse da quelle che ci si aspettava dalla teoria basata sui quanti di luce. Tra questi vi era l'effetto Compton: secondo la "nuova" teoria di Bohr, Kramers e Slater, l'elettrone di rinculo e la radiazione secondaria di raggi X (con lunghezza d'onda diversa) avrebbero dovuto essere eventi scorrelati, cioè non simultanei. Questa previsione era in contrasto con i risultati delle analisi di Compton basate sull'ipotesi dei quanti di luce. Pertanto furono progettati degli esperimenti, tra cui è doveroso ricordare quello di W. Bothe e H. W. Geiger, che spensero sul nascere tale ipotesi.

Molti fisici, tra cui Einstein stesso, amavano definire il paradosso onda-corpuscolo con il termine *dualità* e non *dualismo*[4]: il primo indica sostanzialmente la natura di ciò che è composto da due parti, elementi o principi, che possibile far convivere in una sintesi qualitativamente spiegabile, mentre il secondo è sinonimo di contrasto, antagonismo e può indicare la concezione filosofica che si appella a due principi opposti e irriducibili. In un certo senso si può vedere la nascita della meccanica quantistica come frutto dell'atteggiamento rinunciatario dei fisici di Copenaghen e Gottinga (Bohr e Heisenberg su tutti) proprio circa la comprensibilità della natura dei sistemi atomici. La scuola di Copenaghen, madre dell'interpretazione ortodossa, oggi in gran parte accettata dalla comunità scientifica, risolve la situazione postulando una incompatibilità dei due tipi di comportamenti da parte dell'elettrone o del fotone: questi, a seconda delle circostanze, si comporteranno o come onda o come corpuscolo, e ciascuna delle due manifestazioni escluderà l'altra. Tale rinuncia nel voler trattare sistematicamente il problema deriva sostanzialmente dal fatto che la dualità di tali particelle rimanda all'esistenza di un mezzo in cui le onde possano propagarsi. Un'onda, infatti, non è una cosa in sè, ma una proprietà oscillatoria di un sistema esteso. Le onde dei sistemi atomici dovrebbero allora essere oscillazioni di un mezzo che riempie il vuoto, ma i successi della teoria della relatività sono stati interpretati come

dimostrazione della non esistenza dell'etere, il mezzo appunto che avrebbe dovuto permeare lo spazio vuoto. Col passare degli anni questo paradosso non si attenua; anzi, le discussioni da esso suscitate acquistano maggiore rilievo quando si scopre che radiazioni considerate tipicamente corpuscolari, come i raggi catodici, posseggono anche proprietà ondulatorie.

La scoperta inconfutabile delle proprietà ondulatorie degli elettroni è dovuta alla storica esperienza di C. Davisson e L. H. Germer (1927) di diffrazione di un fascio di elettroni da un monocristallo di nichel, ma era stata anticipata da una geniale intuizione contenuta nella tesi di laurea di Louis de Broglie (1923-1924). Questi, dopo aver riflettuto sui problemi delle teorie quantistiche, ebbe l'idea di associare la propagazione di un'onda al moto di corpuscoli materiali, così come si era già dovuto fare per i quanti di luce. Assunse inoltre che la relazione tra i due aspetti (corpuscolare e ondulatorio) del fenomeno dovesse essere della forma delle (1.1.1). La seconda delle (1.1.1) si può scrivere come una relazione per la lunghezza d'onda, detta *lunghezza d'onda di de Broglie*:

$$\lambda = \frac{h}{p}. \quad (1.5.1)$$

Un'onda di de Broglie, che percorre un cammino curvo lungo l'orbita, si ritrova al punto di partenza in fase con il suo valore iniziale e può quindi generare un sistema stazionario di onde. Nasce così la possibilità di formulare la quantizzazione come un problema assai meglio definito. La meccanica ondulatoria che ne scaturirà, attribuisce proprietà simili anche alle altre radiazioni corpuscolari, fatto confermato sperimentalmente nel caso di raggi molecolari, neutroni lenti, . . . Va peraltro osservato che queste proprietà non sono sempre praticamente osservabili: nel caso di particelle macroscopiche λ è troppo piccola.

L'estendersi del paradosso del dualismo dai quanti di luce agli elettroni (e altri corpuscoli) accentua la serietà del problema: l'ipotesi che il comportamento di tali enti fisici sia determinato in modo probabilistico da un'onda, lascia ora intravedere la possibilità di una teoria, nella quale l'uso dei concetti classici, come "posizione" e "velocità" di un corpuscolo o di "traiettoria", pur conservando un senso, è soggetto a limitazioni che eliminano le contraddizioni incontrate.

Tornando alla dualità oggettiva di Einstein e de Broglie, facciamo un'osservazione: se il corpuscolo trasporta tutta l'energia e tutta la quantità di moto, in che senso può essere considerata reale l'onda priva di queste grandezze fisiche che le sono associate? Il problema fu sentito tanto acutamente che Einstein adottò l'espressione "campi fantasma" per descrivere in qualche modo le onde quantistiche "vuote". La soluzione del problema dell'osservabilità di tali onde può essere basata sull'idea che le onde quantistiche, anche se "vuote" nel senso detto, potrebbero manifestare la loro presenza modificando le probabilità di eventi ai quali si sovrappongono spazio-temporalmente. Tale aspetto è ancora oggi oggetto di ricerca.

1.6 La meccanica ondulatoria di *Schrödinger*

Nella formulazione della meccanica ondulatoria Schrödinger ha due principali fonti di ispirazione: la prima è la già affrontata analogia, avanzata inizialmente da W. Hamilton, tra la meccanica classica e l'ottica geometrica o, il che è lo stesso, tra la teoria delle traiettorie di un sistema dinamico e quella dei raggi luminosi in un mezzo trasparente. Ciò premesso, notiamo che l'idea di partenza di Schrödinger è, come sarà per Heisenberg riguardo la sua teoria, la convinzione che nella dinamica degli elettroni nell'atomo le orbite classiche siano soltanto una approssimazione. A questo va aggiunta una brillante intuizione: egli suppone che la dinamica classica vada modificata più o meno nello stesso modo in cui viene modificata l'ottica geometrica nell'ottica fisica. Nasce così l'idea della meccanica ondulatoria, idea in cui si riconosce l'influenza di de Broglie, che è la seconda fonte di ispirazione a cui Schrödinger attinge.

La prima pubblicazione di Schrödinger contiene la formulazione matematica dell'analogia, ispirata da de Broglie, tra il principio di minima azione e una condizione per la formazione di onde stazionarie. Consideriamo innanzitutto il più semplice esempio classico, quello della corda vibrante unidimensionale, descritto dall'equazione di D'Alembert:

$$\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \quad (1.6.1)$$

in cui v è una costante. Le onde stazionarie si trovano col metodo di separazione delle variabili, scrivendo cioè la funzione ψ come prodotto di una funzione del tempo per una funzione $u(x)$. La dipendenza dal tempo è sinusoidale; inoltre, se $\omega = 2\pi\nu$ (con ω velocità angolare e ν frequenza), posto $k = \omega/v$, la (1.6.1) si riduce per la $u(x)$ all'equazione:

$$\frac{d^2u}{dx^2} + k^2u = 0. \quad (1.6.2)$$

Se si suppone la corda fissa agli estremi $x = 0$ e $x = l$, deve accadere $u(0) = u(l) = 0$, condizione soddisfatta se:

$$k = k_n = n\frac{\pi}{l}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Questi autovalori danno le pulsazioni $\omega_n = vk_n$ dei modi stazionari di oscillazione della corda. Se estendiamo il problema alle due dimensioni la (1.6.2) diventa:

$$\nabla^2u + k^2u = 0. \quad (1.6.3)$$

Possiamo aspettarci che lo studio di Schrödinger delle onde stazionarie di de Broglie porti a un problema abbastanza simile, nel quale gli stati stazionari di Bohr saranno rappresentati da onde stazionarie, descritte da un'equazione in cui l'energia compare come parametro: i livelli energetici saranno gli autovalori di questo parametro. Questo modo di quantizzare, secondo Schrödinger, è assai più naturale dal punto di vista matematico che non l'arbitraria selezione di orbite classiche effettuata dalle regole di Bohr e Sommerfeld.

Nello stabilire la forma dell'equazione delle onde, ci limitiamo all'approssimazione non relativistica. Per un elettrone libero di energia fissata $\epsilon = \hbar\omega$ si possono considerare onde piane del tipo $e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})}$, con \vec{r} vettore di posizione, o, più in generale:

$$\psi = e^{(-i\omega t)}u(x, y, z),$$

con u soluzione della (1.6.3). La relazione tra ω e k segue dalle (1.1.1), con

$$\epsilon = c(m^2c^2 + p^2)^{1/2},$$

che, nel limite non relativistico, si può scrivere:

$$\epsilon = mc^2 + \frac{p^2}{2m}.$$

Così la (1.6.3) diventa:

$$\nabla^2 u + \frac{2m}{\hbar^2} E u = 0, \quad (1.6.4)$$

dove E è l'energia cinetica ($E = \epsilon - mc^2$). La (1.6.4) offre un esempio semplice di quantizzazione dei livelli col metodo di Schrödinger.

Otteniamo ora, senza pretesa di rigore, l'equazione in presenza di un campo esterno, rappresentato da una energia potenziale $V(x, y, z)$ nell'espressione dell'energia totale:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x, y, z),$$

che, per un dato valore di E , determina in ogni punto il valore di p^2 e quindi della lunghezza d'onda, il che ci riporta all'analogia con l'ottica di un mezzo a indice di rifrazione variabile. Indicando esplicitamente la dipendenza di k da x, y e z , si ha:

$$\nabla^2 u + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x, y, z)] u = 0, \quad (1.6.5)$$

cioè la nota *equazione di Schrödinger indipendente dal tempo*, che definisce, a fissate condizioni al contorno, i livelli energetici come autovalori del parametro E .

Per concludere, scriviamo l'equazione, dipendente dal tempo, a cui soddisfa la $\psi(t, x, y, z)$, di cui un esempio è l'onda piana scritta in precedenza, nella quale, nel caso non relativistico, si può scrivere $E = \hbar\omega$, omettendo dalla ϵ il termine mc^2 , il che significa omettere da tutte le ψ un fattore di fase comune $e^{-i\omega_0 t}$, con $\omega_0 = mc^2/\hbar$, che non ha alcuna influenza sulla fisica del sistema. Più semplicemente, la ψ si ottiene dalla u , soluzione della (1.6.4) con l'aggiunta del fattore $e^{-itE/\hbar}$. Dopodiché l'equazione diventa:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(x, y, z) \psi. \quad (1.6.6)$$

La (1.6.6), non contenendo più il parametro E , si può applicare anche ad una qualsiasi sovrapposizione di onde di varie frequenze.

L'estensione ad n dimensioni è uno dei punti di forza della teoria di Schrödinger. Sia $H(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)$ l'hamiltoniana del sistema, dove $q = q_1, q_2, \dots, q_f$ e $p = p_1, p_2, \dots, p_f$ sono rispettivamente le coordinate lagrangiane di posizione e impulso di un sistema a f gradi di libertà: da essa si deducono le equazioni del moto, nella maniera solita. Per ottenere

l'equazione d'onda si consideri $H(q, p)$ come un operatore differenziale, che agisce sulla funzione d'onda $\psi(q)$, ottenuto con la sostituzione:

$$p_s \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_s}, \quad s = 1, 2, \dots, f.$$

L'equazione d'onda indipendente dal tempo è allora:

$$H(q, p)\psi(q) = E\psi(q). \quad (1.6.7)$$

Nel caso di n particelle, ci saranno $f = 3n$ coordinate di posizione. Gli impulsi corrispondenti diventano gli operatori $-i\hbar \frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z_n}$. Tramite alcuni passaggi algebrici, si ottiene finalmente:

$$(\nabla_1^2 + \dots + \nabla_n^2)\psi + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi = 0. \quad (1.6.8)$$

Il calcolo degli autovalori della (1.6.8) per $n > 1$ è assai più complicato che per il caso dell'atomo di idrogeno: non esistono soluzioni esplicite; vi sono, tuttavia, approssimazioni estremamente accurate delle soluzioni, il cui accordo con le misure non lascia alcun dubbio sulla validità dell'equazione per i sistemi di più particelle. Naturalmente, la (1.6.8) si può facilmente generalizzare in modo da includere particelle di massa diversa.

Un'ultima osservazione relativa all'interpretazione fisica della funzione d'onda è doverosa. Schrödinger propose un'interpretazione "classica" della ψ , considerando parte reale e parte immaginaria come grandezze fisiche o componenti di un campo nel senso classico. Senza entrare nel dettaglio, il suo intento era quello di eliminare la necessità dell'idea di un salto quantico e l'introduzione di un elemento probabilistico nella dinamica, trattando l'elettrone come un pacchetto d'onde di carica totale $-e$. Questa idea, tuttavia, non resse ad un esame critico: un pacchetto d'onde non possiede la coesione necessaria a giustificare l'indivisibilità della carica; è una struttura fragile, che, con o senza urto contro un ostacolo, si spande in tutte le direzioni. Per queste ragioni, ha prevalso l'interpretazione "statistica" della funzione ψ , proposta da Max Born, come *densità di ampiezza di probabilità*: basta ammettere che la probabilità al tempo t di trovare l'elettrone entro un elemento di volume $d\tau$ intorno al punto x sia $|\psi(x, t)|^2 d\tau$. L'integrale esteso a tutto il volume del modulo quadro della funzione d'onda esprime

allora la legge di conservazione della probabilità totale e può essere posto uguale all'unità moltiplicando la ψ per una costante di proporzionalità; si dice allora che la funzione ψ è *normalizzata*.

Il fatto che tale probabilità sia diversa da zero in diversi punti dello spazio simultaneamente, significa che la posizione dell'elettrone, ad un fissato istante, non è ben definita. Queste sono limitazioni alla descrizione classica del moto, che saranno codificate più avanti (1927) nel noto *principio di indeterminazione* di Heisenberg, uno dei punti cardine della meccanica quantistica nella sua interpretazione ortodossa. Tale principio, in breve, afferma l'impossibilità di conoscere simultaneamente con precisione arbitraria due grandezze incompatibili, quali possono essere, ad esempio, posizione e impulso di una stessa particella. Da qui si percepisce lo spirito filosofico che muove il fisico tedesco: una radicale e rivoluzionaria rinuncia ai concetti classici impossibili da determinare sperimentalmente: sarà questo il punto di partenza nella formulazione della meccanica matriciale del 1925 (cfr. paragrafo 2.1).

Capitolo 2

La meccanica matriciale di *Heisenberg*

In questo capitolo sarà analizzata in dettaglio la teoria quantistica del 1925 di Heisenberg, inserita nel contesto storico dell'epoca. Si partirà dai concetti che sono alla base della meccanica delle matrici, sviluppando un'approccio simile a quello seguito da Heisenberg stesso nel suo articolo originale [6], per poi accennare alle regole di calcolo specificate da Born e Jordan [8], applicate al caso semplice dell'oscillatore armonico. Per finire, saranno passate in rassegna le reazioni dell'epoca alla teoria, facendo cenno a quelli che sono i presupposti concettuali e filosofici che hanno spinto Heisenberg nella formulazione.

2.1 Contesto storico e idea di base

L'espressione *meccanica quantistica* compare per la prima volta in uno scritto di Born del 1924, come visione di un programma di rinnovamento della teoria di Bohr-Sommerfeld, guidato dal principio di corrispondenza. Allo sviluppo di questo programma si dedicherà soprattutto la scuola di Gottinga, dando vita ad una delle due formulazioni della meccanica quantistica di quegli anni: la meccanica delle matrici.

Il punto di partenza della meccanica matriciale sta in una analisi critica della vecchia teoria dei quanti. In generale, in una teoria fisica, è sempre

possibile distinguere tra concetti e quantità che sono fisicamente osservabili e quelli che non lo sono. I primi devono giocare un ruolo fondamentale nella teoria, mentre i secondi possono essere arbitrariamente modificati o direttamente eliminati. Ora, la vecchia teoria dei quanti richiama una serie di notazioni senza fondamento sperimentale: il concetto di orbita elettronica è un esempio di queste. E' lecito a questo punto chiedersi se è possibile credere, senza supporto sperimentale, nel concetto di elettrone in moto su un'orbita di Bohr dell'atomo di idrogeno. Va considerato che i limiti di osservazione a cui dovremmo arrivare sono imposti dalla natura degli oggetti osservati e non dalle difficoltà sperimentali legate ai particolari processi di misurazione. Per osservare questo tipo di moto è necessario effettuare una serie di misure della posizione dell'elettrone, dove il margine di errore è assai più piccolo del raggio medio a dell'orbita. Misure di questo tipo possono essere concepite con raggi X di lunghezze d'onda sufficientemente piccole: $\lambda \ll a$. Di contro, seguendo le leggi dell'effetto Compton, la collisione di ogni fotone X con un elettrone è accompagnata da un momento trasferito dell'ordine di $\hbar/\lambda \gg \hbar/a$ e quindi da una perturbazione che agisce sul moto dell'elettrone che si spera di osservare. Si può vedere che tale perturbazione diventa più apprezzabile man mano che il numero quantico n diminuisce. Questa, nel sistema osservato, limita la precisione con cui si può sperare di conoscere le orbite elettroniche. Nel limite di piccoli numeri quantici, tale perturbazione è talmente evidente che qualunque tentativo di osservazione dell'orbita è destinato a fallire. Ciò che ne scaturisce è che non esiste alcun esperimento tale da permetterci di descrivere una precisa orbita nell'atomo di idrogeno: niente ci vieta, dunque, di abbandonare l'intera nozione di orbita. In altre parole, il fatto che un atomo sia in un preciso stato energetico non implica necessariamente che l'elettrone abbia in ogni istante posizione e momento ben definiti.

La meccanica delle matrici abbandona di fatto la nozione di orbita elettronica. Partendo esclusivamente da quantità fisicamente osservabili quali le frequenze e le intensità della radiazione emessa dagli atomi, la teoria associa, come vedremo più avanti, ad ogni quantità fisica una certa matrice; in contrasto con le quantità dell'algebra ordinaria, queste matrici obbediscono ad un'algebra non commutativa: è questo il punto di maggior distacco dalla

meccanica classica della nuova teoria. Seguendo il principio di corrispondenza, si assume che le equazioni della dinamica contenenti matrici, siano formalmente identiche alle corrispondenti della meccanica classica (contenenti le quantità dell'algebra ordinaria).

Storicamente, tale progetto partì seguendo idee già in parte abbozzate nella teoria di diffusione della luce dovuta a H. A. Kramers e R. Ladenburg (1921-1924). Sostanzialmente, questi furono in grado di trovare un metodo euristico per descrivere le probabilità dei processi di emissione e assorbimento, sulle quali il modello di Bohr taceva. Kramers suggerì che le orbite di un sistema quantistico dovessero essere analizzate mediante sviluppi in serie di Fourier, decomposte quindi in armoniche dipendenti dalle frequenze orbitali:

$$X_n(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} e^{ik\omega_n t} X_{n,k}, \quad (2.1.1)$$

dove n è il numero quantico dell'orbita [sta per la terna alla Sommerfeld (n, l, m)] e ω_n è la frequenza angolare pari a $2\pi/T_n$, ad n fissato. Bohr avanzò l'ipotesi secondo la quale l'orbita k -esima del moto classico corrisponde alla transizione dal livello n al livello $n-k$, in più Kramers propose che la transizione tra stati fosse analoga all'emissione classica di radiazione che avviene a frequenze multiple delle frequenze orbitali. La probabilità di emissione della radiazione è proporzionale a $|X_{n,k}|^2$, come in fisica classica.

Tuttavia, come si è visto, lo spettro di queste frequenze orbitali non si può accordare con quello delle radiazioni emesse dall'atomo. Questo fatto, come ricorda Heisenberg, appariva allo stesso Bohr come una contraddizione quasi insostenibile. Tale contraddizione è attenuata dal principio di corrispondenza, che riduce lo spettro orbitale allo *status* di doppietto approssimato del vero spettro dato dalla condizione di Bohr (1.2.2). Ammesso questo, è logico pensare che anche i coefficienti di Fourier associati alle frequenze orbitali non siano altro che un doppietto approssimato di una tabella di ampiezze quantiche: ogni coordinata q del sistema corrisponderà così ad una tabella di tali ampiezze, assegnate ognuna, come le frequenze della (1.2.2), a una transizione fra due stati E_n e E_m della serie di livelli energetici. E' quindi conveniente indicizzare queste ampiezze come gli elementi di una matrice q_{nm} nella quale sia le righe che le colonne sono numerate in corrispondenza

dei livelli energetici. Notiamo che gli elementi diagonali della matrice corrispondono a transizioni di frequenza nulla e quindi ai termini costanti dello sviluppo di Fourier. Quelli non diagonali q_{nm} , con $n \neq m$, corrispondono ai termini oscillanti della serie di Fourier, e, associandoli al corrispondente fattore esponenziale oscillante, possono essere considerati come elementi di una matrice dipendente dal tempo scrivendo:

$$q_{nm}(t) = q_{nm} e^{i\omega_{nm}t}, \quad \omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar. \quad (2.1.2)$$

Dire che q è una variabile reale corrisponde alla condizione $q_{nm} = q_{nm}^*$ per la tabella di ampiezze (2.1.2), dove con l'asterisco si è indicato il complesso coniugato.

E' chiaro che in questo schema, una variabile dinamica che è costante nel tempo in tutti gli stati del sistema, dev'essere rappresentata da una matrice diagonale, cioè con elementi non nulli solo sulla diagonale principale. Questo vale, in particolare, per l'energia del sistema, posto conservativo: gli elementi della diagonale sono proprio i livelli energetici E_1, E_2, \dots, E_n . Si può anche scrivere che la matrice H_{nm} che rappresenta l'energia deve avere la forma:

$$H_{nm} = E_n \delta_{nm},$$

dove la δ_{nm} è la delta di Kronecker. L'idea di Heisenberg è quella di conservare la forma classica dell'hamiltoniana $H(q, p)$ e delle equazioni del movimento, eliminando dall'inizio le frequenze orbitali e i coefficienti di Fourier dalla cinematica del sistema. In sostanza il procedimento è analogo a quello che permette nel caso classico di trovare una soluzione periodica alle equazioni del movimento, supponendo sviluppate in serie di Fourier le variabili $q(t)$ e $p(t)$ e inserendo queste nelle equazioni di Hamilton. Si ottengono così delle relazioni tra i coefficienti di Fourier, che presuppongono delle regole per la derivazione di una serie di Fourier rispetto al tempo, e delle regole per la somma e il prodotto, che permettono, dati i coefficienti delle serie relative a due variabili $q^{(1)}$ e $q^{(2)}$, di calcolare i coefficienti della serie di Fourier per la somma $q^{(1)} + q^{(2)}$ e il prodotto $q^{(1)}q^{(2)}$. Se per le prime due Heisenberg non ha dubbi riguardo a quali regole scegliere, per il prodotto, riflettendo sulla dipendenza dal tempo degli elementi della (2.1.2), è condotto ad una

semplice scelta, che, nel caso non banale dell'oscillatore unidimensionale anarmonico, lo porteranno ad una soluzione che ha tutti i requisiti richiesti, compresa la conservazione dell'energia (cfr. sezione 2.2.1). Ciò che lo lascia perplesso è il fatto che il risultato della sua regola dipende dall'ordine dei fattori. Sarà Born, con l'ausilio di Jordan, a vedere nelle regole di somma e prodotto quelle, già note ai matematici, dell'algebra delle matrici, nella quale la non commutatività del prodotto è un fenomeno familiare. Sempre Born e Jordan, nel loro articolo, scoprirono una notevole semplificazione nei calcoli se si osserva che, la matrice $qp - pq$ di una variabile q con il suo impulso coniugato p ha la forma assai semplice:

$$qp - pq = i\hbar\mathbf{1}, \quad (2.1.3)$$

dove $\mathbf{1}$ è la matrice identità (con elementi δ_{nm}).

In un breve periodo di collaborazione a Gottinga tra Born, Heisenberg e Jordan, l'intero assetto della nuova dinamica venne completato e chiarito dal punto di vista formale.

2.2 Sviluppo formale della teoria

Per presentare in dettaglio la teoria di Heisenberg, seguiremo l'approccio adottato dallo stesso autore nel suo articolo originale [6].

Heisenberg si limitò ad un generale problema unidimensionale, l'oscillatore anarmonico, e partì dall'idea che fosse possibile ricostruire la posizione $x(t)$ della carica oscillante a partire dalle sole proprietà della radiazione emessa. Classicamente l'ampiezza del termine con frequenza $n\nu$ nello sviluppo di Fourier di $x(t)$ determina l'intensità della riga emessa ed è ragionevole assumere che valga l'opposto, cioè che l'intensità della riga determini il coefficiente dello sviluppo di Fourier di $x(t)$. Quanto alle frequenze, assunse che quelle della radiazione fossero uguali a quelle meccaniche dell'oscillatore, ripristinando così la coincidenza classica.

In generale una carica classica che si muove periodicamente con azione $J = nh$ emette un sistema di righe con frequenza

$$\alpha\nu(J) = \alpha\nu(nh) = \alpha\nu(n), \quad (2.2.1)$$

con $\alpha \geq 1$ intero, ed n reale (non necessariamente intero). Nell'ultimo passaggio si è lasciata sottintesa la costante di Planck h per semplificare la notazione. Nella (2.2.1) con $\alpha = 1$ si ottiene la frequenza fondamentale, la stessa del moto della carica, mentre per $\alpha \geq 2$ si ottengono le armoniche superiori. Una notazione equivalente è $\nu(n, \alpha) \equiv \alpha\nu(n)$.

Lo sviluppo di Fourier di $x(t)$ si scrive

$$x(t) = \sum_{\alpha=-\infty}^{+\infty} A_{\alpha}(n)e^{2\pi i\alpha\nu(n)t}, \quad (2.2.2)$$

dove

$$A_{-\alpha}(n) = A_{\alpha}^*(n), \quad (2.2.3)$$

per la condizione di realtà di $x(t)$. Dalla (2.2.2) si vede appunto che nello sviluppo di $x(t)$ entrano le stesse frequenze (2.2.1).

Dato che $x^2(t)$ è periodica con lo stesso periodo di $x(t)$, queste avranno le stesse frequenze. Infatti:

$$\begin{aligned} x^2(t) &= \sum_{\alpha, \alpha'} A_{\alpha}(n)A_{\alpha'}(n)e^{2\pi i(\alpha+\alpha')\nu(n)t} = \\ &= \sum_{\alpha, \beta} A_{\alpha}(n)A_{\beta-\alpha}(n)e^{2\pi i\beta\nu(n)t}, \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

dove si è posto $\beta = \alpha + \alpha'$. Essendo β intero segue l'asserto. Ora, definendo il fattore di fase

$$P_{\alpha}(n) = e^{2\pi i\alpha\nu(n)t},$$

risulta evidente:

$$x^2(t) = \sum_{\alpha, \beta} A_{\alpha}(n)A_{\beta-\alpha}(n)P_{\alpha}(n)P_{\beta-\alpha}(n). \quad (2.2.5)$$

La (2.2.5) dimostra come passando da $x(t)$ a $x^2(t)$ la combinazione algebrica dei fattori di fase e delle ampiezze è esattamente la stessa.

Tre sono i concetti inerenti all'oscillatore anarmonico che Heisenberg propose di mantenere inalterati nella costruzione della teoria quantistica:

- (a) le frequenze di radiazione sono uguali a quelle meccaniche;
- (b) le frequenze di $x(t)$ sono uguali a quelle di $x^2(t)$;

(c) in $x^2(t)$ ci sono le stesse regole di combinazione per le ampiezze e per i fattori di fase.

Veniamo agli elementi di discontinuità.

La proprietà algebrica che rende possibile (b) è la seguente:

$$\nu(n, \alpha) + \nu(n, \beta) = \nu(n, \alpha + \beta). \quad (2.2.6)$$

Per la radiazione emessa dagli atomi reali la (2.2.6) però non vale: tutte le frequenze osservate soddisfano, come detto, il principio di combinazione di Ritz che permette di scrivere:

$$\nu(n, n') = \Omega(n) - \Omega(n'), \quad (2.2.7)$$

dove n e n' sono interi e $\Omega(n)$ è una funzione di n generica. La (2.2.7) vale per gli spettri di emissione di qualsiasi atomo (naturalmente con la forma funzionale di $\Omega(n)$ variabile). Se ne deduce una relazione fra frequenze lineare, ma diversa dalla (2.2.6):

$$\nu(n, n') + \nu(n', l) = \nu(n, l). \quad (2.2.8)$$

Definiti ora i fattori di fase

$$P(n, n') = e^{2\pi i \nu(n, n') t},$$

dalla (2.2.8) si deduce

$$P(n, n')P(n', l) = P(n, l). \quad (2.2.9)$$

Detto questo la posizione $x(t)$ sarebbe

$$\sum_{n'} A(n, n') P(n, n'),$$

dove $A(n, n')$ è un sistema di ampiezze dipendenti dai numeri quantici n e n' che sarebbero ora entrambi interi per analogia con (2.2.2). Heisenberg osservò che n e n' hanno natura e ruolo analoghi, questo per conservare la simmetria suggerita dal principio di Ritz. Il passo successivo fu associare a $x(t)$ la “tabella” delle quantità $A(n, n')P(n, n')$. In simboli:

$$x(t) = \{A(n, n')P(n, n')\}. \quad (2.2.10)$$

L'insieme in questione può essere ordinato sugli interi n, n' e quindi forma una matrice. Si può quindi dire che la posizione di una particella in meccanica quantistica è rappresentata da una matrice a infinite dimensioni. Heisenberg sottolineò ripetutamente che nelle espressioni tipo (2.2.10), dovessero entrare solo quantità misurabili, principio che eresse, come già anticipato, a punto cruciale dell'intera teoria. Il concetto appare più chiaro se si considera che le $\nu(n, n')$ che definiscono le $P(n, n')$ sono le frequenze della radiazione emessa, e che le $A(n, n')$, tramite il loro modulo quadro, forniscono la probabilità di transizione, legata alle intensità delle righe emesse.

La (2.2.10), costruita con le frequenze della radiazione, soddisfa evidentemente la richiesta (a). Il problema successivo è quello di determinare l'espressione quantistica di $x^2(t)$ tramite (b) e (c). Per analogia con la (2.2.5), si ha:

$$x^2(t) = \left\{ \sum_{n'} A(n, n') P(n, n') A(n', l) P(n', l) \right\}. \quad (2.2.11)$$

Questo ovviamente soddisfa la (c) e per via della (2.2.9) porta alla validità anche della (b).

Dato che i prodotti $A(n, n') P(n, n')$ formano una matrice, la struttura della moltiplicazione di $x(t)$ per se stesso è proprio quella del prodotto righe per colonne di due matrici.

Heisenberg dimostrò inoltre, che a partire dalla (2.2.11), si possono costruire potenze arbitrarie di $x(t)$, che a questo punto può essere scritta come sviluppo in serie di potenze.

Si osserva che tutta la trattazione effettuata per la posizione, può essere estesa senza difficoltà a qualsiasi altra grandezza $p(t)$ usata per la descrizione del movimento periodico analizzato, quali, ad esempio, impulso o energia cinetica. Siamo sicuri infatti che $p(t)$ sia a sua volta una funzione periodica del tempo con frequenza $\nu(n)$ e che quindi valga in fisica classica uno sviluppo, simile a quelli già proposti, solo con ampiezze diverse. Anche i fattori di fase quantistici saranno quindi esattamente gli stessi:

$$p(t) = \{ B(n, n') P(n, n') \}.$$

Quindi il prodotto $x \cdot p$ è ottenibile da:

$$x \cdot p = \left\{ \sum_{n'} A(n, n') P(n, n') B(n', l) P(n', l) \right\},$$

da cui segue la condizione nota $x \cdot p \neq p \cdot x$.

Qui si chiude quella che l'autore chiama "cinematica della teoria dei quanti", che Heisenberg applicherà al problema dinamico, risolto fino ad all'ora con la solita procedura standard: quantizzazione alla Sommerfeld più trattazione classica per i movimenti permessi. Sostanzialmente, come già ampiamente discusso, la quantizzazione si basava sulla condizione:

$$J = \oint pdq = nh,$$

con n intero, mentre per i moti classici:

$$\ddot{x} + f(x) = 0. \quad (2.2.12)$$

Heisenberg propose di mantenere la validità della (2.2.12), sostituendo però a \ddot{x} e $f(x)$ le loro nuove "equivalenti teoriche quantistiche". Dunque a variare erano solo le entità matematiche rappresentanti ogni grandezza osservabile. La posizione, ad esempio, passava da numero reale a matrice infinito-dimensionale di quantità complesse.

Per quanto concerne la quantizzazione, Heisenberg adottò il ragionamento seguente: partì da una riscrittura dell'integrale di azione classico

$$J = \oint pdq = \oint m\dot{x} dx = \oint m\dot{x}^2 dt.$$

Dalla relazione classica (2.2.2) segue

$$\dot{x}(t) = 2\pi i\nu(n) \sum_{\alpha} \alpha A_{\alpha}(n) e^{2\pi i\alpha\nu(n)t},$$

con n non necessariamente intero, da cui:

$$J = -(2\pi)^2 m\nu^2(n) \sum_{\alpha, \alpha'} \alpha\alpha' A_{\alpha}(n) A_{\alpha'}(n) \oint e^{2\pi i(\alpha+\alpha')\nu(n)t} dt,$$

dove l'ultimo integrale è zero se $\alpha + \alpha' \neq 0$, in quanto allora la funzione integranda è oscillante, cioè le sue parti reale ed immaginaria assumono

valori uguali e opposti in un periodo di oscillazione. Se invece $\alpha + \alpha' = 0$, l'integrale si riduce a

$$\oint dt = T = \frac{1}{\nu(n)}. \quad (2.2.13)$$

Dalla (2.2.13) si ottiene

$$J = 4\pi^2 m\nu(n) \sum_{\alpha=-\infty}^{+\infty} \alpha^2 |A_\alpha(n)|^2.$$

Notando che dalla (2.2.3) segue $|A_{-\alpha}(n)|^2 = |A_\alpha(n)|^2$ e che il termine $\alpha = 0$ non contribuisce, si vede che gli addendi di indice positivo e quelli di indice negativo sono uguali. Pertanto:

$$J = 8\pi^2 m\nu(n) \sum_{\alpha=1}^{\infty} \alpha^2 |A_\alpha(n)|^2,$$

che è una relazione classica.

A questo punto la quantizzazione di Sommerfeld dell'integrale di azione sarebbe

$$nh = 8\pi^2 m\nu(n) \sum_{\alpha=1}^{\infty} \alpha^2 |A_\alpha(n)|^2, \quad (2.2.14)$$

con n intero. Tuttavia Heisenberg sottolineò il carattere arbitrario di tale regola, in quanto l'integrale di azione J era fissato solo a meno di una costante additiva. Per questo, propose di applicare la quantizzazione non direttamente alla (2.2.14) ma alla sua derivata rispetto ad n , in modo da eliminare la costante additiva:

$$h = 8\pi^2 m\nu(n) \sum_{\alpha=1}^{\infty} \alpha^2 \frac{d}{dn} \left\{ |A_\alpha(n)|^2 \right\}. \quad (2.2.15)$$

Per procedere alla quantizzazione della (2.2.15), Heisenberg applicò il principio di corrispondenza di Bohr assumendo:

1. che n diventi discreto e venga identificato con il numero quantico del livello precedente in una transizione;
2. che α sia la differenza tra il numero quantico iniziale e quello finale:

$$n - n' = \alpha \Rightarrow n' = n - \alpha, \quad \text{oppure} \quad n' - n = \alpha \Rightarrow n' = n + \alpha;$$

3. che la frequenza classica $\alpha\nu(n)$ vada sostituita con l'equivalente quantistico $\nu(n, n \pm \alpha)$ e analogamente, che l'ampiezza $A_\alpha(n)$ con $A(n, n \pm \alpha)$.

Tramite queste considerazioni, si trova una giustificazione plausibile alla condizione di quantizzazione (che non analizzeremo) scaturita dalla già citata teoria della dispersione di Kramers. Ma questione forse più rilevante, è il fatto che la teoria, così presentata, previa le successive formalizzazioni dovute a Born e Jordan, costituirà il punto di partenza per l'unificazione di Dirac della meccanica quantistica, come vedremo nel capitolo successivo.

2.2.1 Calcolo matriciale

L'approccio teorico pubblicato da Heisenberg fu nello stesso anno sviluppato da Born e Jordan in una teoria quantistica sistematica, prima per sistemi ad un solo grado di libertà [8], successivamente per sistemi con un numero di gradi di libertà arbitrario (con l'intervento dello stesso Heisenberg [9]), mediante l'ausilio delle metodologie del calcolo matriciale. Sarà trattato qui solo il primo caso.

Trattiamo brevemente, in questa sezione, le regole elementari proprie del calcolo matriciale, seguendo grosso modo l'approccio adottato da Born e Jordan, per poi applicarlo, nella sezione successiva al caso semplice dell'oscillatore armonico.

Consideriamo una matrice quadrata infinita a , di n righe e m colonne, denotata nel modo seguente:

$$a = a_{nm} = \begin{pmatrix} a_{00} & a_{01} & \dots \\ a_{10} & a_{11} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}. \quad (2.2.16)$$

L'uguaglianza tra due matrici è definita come l'uguaglianza degli elementi corrispondenti delle stesse:

$$a = b \Leftrightarrow a_{nm} = b_{nm}.$$

L'addizione tra matrici è definita come l'addizione degli elementi corrispondenti:

$$a = b + c \Leftrightarrow a_{nm} = b_{nm} + c_{nm}.$$

La moltiplicazione tra matrici è definita dalla regola “riga per colonna”, derivante dalla teoria dei determinanti:

$$a = bc \Leftrightarrow a_{nm} = \sum_{k=0}^{\infty} b_{nk}c_{km}. \quad (2.2.17)$$

Le potenze sono definite da moltiplicazioni ripetute. La proprietà associativa si applica alla moltiplicazione, mentre quella distributiva all’addizione e alla moltiplicazione combinate:

$$\begin{aligned} (ab)c &= a(bc); \\ a(b+c) &= ab+ac. \end{aligned}$$

Come accennato, la proprietà commutativa non è sempre valida per moltiplicazioni tra matrici. Le matrici che soddisfano la condizione $ab = ba$, si dice che *commutano* fra loro.

La *matrice identica* definita da:

$$\mathbf{1} = \delta_{nm}, \quad \begin{cases} \delta_{nm} = 0 & \text{se } n \neq m \\ \delta_{nm} = 1 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

soddisfa alla proprietà

$$a\mathbf{1} = \mathbf{1}a = a.$$

La *matrice inversa* di a , indicata con a^{-1} , è definita da¹:

$$a^{-1}a = aa^{-1} = \mathbf{1}. \quad (2.2.18)$$

Il *valor medio* di una matrice a , indicato con \bar{a} è una matrice i cui elementi diagonali sono gli stessi della matrice di partenza, mentre tutti gli altri scompaiono:

$$\bar{a} = \delta_{nm}a_{nm}.$$

La somma di tali elementi diagonali è detta *traccia* della matrice a , viene indicata con $T(a)$ ed è pari a:

$$T(a) = \sum_n a_{nn}.$$

¹Come noto, a^{-1} è univocamente definita dalla (2.2.18) per matrici quadrate *finite* quando il determinante A della matrice a è non nullo. Se $A = 0$ non è possibile definire l’inversa di a

Dalla (2.2.17) è facile provare che se la traccia di un prodotto $y = x_1 x_2 \dots x_m$ è finita, allora questa è invariante per scambi ciclici dei fattori:

$$T(x_1 x_2 \dots x_m) = T(x_r x_{r+1} \dots x_m x_1 x_2 \dots x_{r-1}).$$

E' sufficiente verificarne la validità per soli due fattori.

Se gli elementi delle matrici a e b sono funzioni di un parametro t , allora

$$\frac{d}{dt} \sum_k a_{nk} b_{km} = \sum_k \left\{ \dot{a}_{nk} b_{km} + a_{nk} \dot{b}_{km} \right\},$$

oppure, dalla (2.2.17)

$$\frac{d}{dt}(ab) = \dot{a}b + a\dot{b}. \quad (2.2.19)$$

Applicazioni ripetute della (2.2.19), danno

$$\frac{d}{dt}(x_1 x_2 \dots x_n) = \dot{x}_1 x_2 \dots x_n + x_1 \dot{x}_2 \dots x_n + x_1 x_2 \dots \dot{x}_n.$$

Dalle definizioni date si possono definire le *funzioni di matrici*, per le quali è utile definire regole di differenziazione, sempre partendo dalle prescrizioni appena elencate.

Fissate le regole, non resta che applicarle ad un sistema fisico attraverso la dinamica già descritta nel 2.1. L'esempio più semplice è quello dell'oscillatore armonico unidimensionale descritto nella sezione seguente.

2.2.2 Oscillatore Armonico

In unità di massa e frequenza, l'energia dell'oscillatore è

$$H(q, p) = \frac{1}{2}(q^2 + p^2). \quad (2.2.20)$$

I livelli consentiti di H sono orbite circolari concentriche. L'orbita classica di energia E è descritta dalle equazioni:

$$q(t) = \sqrt{2E} \cos(t), \quad p(t) = \sqrt{2E} \sin(t). \quad (2.2.21)$$

La condizione della vecchia teoria di quanti prescrive che $\oint p dx$, di fatto l'area del cerchio nello spazio delle fasi, dev'essere un multiplo di intero della costante di Planck. L'area del cerchio di raggio $\sqrt{2E}$ è $2\pi E$, da cui:

$$E = \frac{n\hbar}{2\pi},$$

il che significa che, in unità di \hbar , l'energia è un intero.

Le componenti di Fourier delle (2.2.21) risultano semplici se $q(t)$ e $p(t)$ sono combinate nelle quantità:

$$A(t) = q(t) + ip(t) = \sqrt{2E}e^{it}, \quad A^\dagger(t) = q(t) - ip(t) = \sqrt{2E}e^{-it}, \quad (2.2.22)$$

dove sia $A(t)$ che $A^\dagger(t)$ hanno solo una singola frequenza, mentre $q(t)$ e $p(t)$ possono essere ricavate dalla loro somma e differenza.

$A(t)$ è classicamente sviluppabile in serie di Fourier e l'elemento di matrice A_{mn} è il $(m - n)$ -esimo coefficiente di Fourier dell'orbita classica. Di qui scaturisce che la matrice per A è non nulla nella linea appena sopra la diagonale, dove è uguale a $\sqrt{2E_n}$. La matrice per A^\dagger è invece non nulla nella linea appena sotto la diagonale, con gli stessi elementi. Ricostruendo q e p da A e A^\dagger :

$$\sqrt{2}q(0) = \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ \sqrt{1} & 0 & \sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{2} & 0 & \sqrt{3} & \dots \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (2.2.23)$$

e

$$\sqrt{2}p(0) = \begin{pmatrix} 0 & i\sqrt{1} & 0 & 0 & \dots \\ -i\sqrt{1} & 0 & i\sqrt{2} & 0 & \dots \\ 0 & -i\sqrt{2} & 0 & i\sqrt{3} & \dots \\ 0 & 0 & -i\sqrt{3} & 0 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (2.2.24)$$

che sono le matrici di Heisenberg per l'oscillatore armonico. Si osservi che sia la (2.2.23) che la (2.2.24) sono hermitiane, essendo costruite partendo da coefficienti di Fourier di quantità reali.

Trovare $q(t)$ e $p(t)$ è semplice, dato il fatto che sono coefficienti di Fourier quantistici, funzioni esclusivamente del tempo:

$$q_{mn}(t) = q_{mn}(0)e^{i(E_m - E_n)t}, \quad p_{mn}(t) = p_{mn}(0)e^{i(E_m - E_n)t}.$$

Il prodotto tra q e p non è hermitiano, ma ha una parte reale ed una immaginaria. La parte reale è

$$\frac{1}{2}(qp + pq),$$

mentre quella immaginaria è proporzionale al commutatore (chiariremo più avanti il significato di tale termine)

$$qp - pq. \quad (2.2.25)$$

E' facile verificare che la (2.2.25), nel caso dell'oscillatore armonico, è pari a $i\mathbf{1}$, con il significato dei simboli solito. E' agevole inoltre vedere che la matrice che rappresenta la (2.2.20) è diagonale, con autovalori E_i : questo si vede utilizzando le regole descritte nel precedente paragrafo, calcolando il quadrato delle matrici (2.2.23) e (2.2.24) tramite prodotto riga per colonna con se stesse, e sfruttando la già citata (2.2.20). Heisenberg trova, al contrario della teoria di Bohr, che lo spettro dell'oscillatore armonico ha il *ground state* non nullo con il termine $1/2$ [6].

Si vede come il caso dell'oscillatore armonico semplice sia troppo speciale: risulta particolarmente semplice trovare la forma esatta delle matrici e troppo complesso scoprire proprietà generali in questi termini. Proprio per questa ragione Heisenberg verificò l'affidabilità della sua teoria applicandola allo studio dell'oscillatore anarmonico (per la cui trattazione si rimanda a [8]), caso certamente più interessante, ma assai più laborioso.

2.3 Reazioni alla teoria e rapporto con la meccanica ondulatoria di Schrödinger

Quando fu introdotta, nel 1925, la meccanica delle matrici non fu immediatamente accettata e diede origine ad una serie di grandi controversie. Di fatto, le fu, almeno inizialmente, preferita la meccanica ondulatoria di Schrödinger.

Uno dei motivi di tale scelta va ricercato senza dubbio nell'ostico linguaggio matematico utilizzato: fino a quel momento il calcolo matriciale era confinato in un ambito puramente matematico e appariva impensabile applicarlo a grandezze fisiche misurabili. Si capisce come la formulazione di Schrödinger, basata sulle più familiari equazioni d'onda, avesse meglio attecchito sulla comunità scientifica dell'epoca. Il linguaggio algebrico della meccanica matriciale è strutturalmente e sintatticamente discreto, caratterizzato dalle relazioni di generale non-commutatività delle matrici, quindi

de-costruttivo dell'ontologia della fisica classica continua, causale e determinista, che si traduceva nel linguaggio delle equazioni differenziali; anche lo spazio-tempo classico quale forma di determinazione del moto, dei processi fisici, non è più definibile ed è del tutto eliminato. Non crolla solo il concetto di posizione di una particella in moto ad un certo istante, ma, di conseguenza, anche il moto in sé, non più riducibile ad una serie di stati istantanei. In una lettera a Pauli, Heisenberg scrive che è “completamente impossibile che il mondo sia continuo” e “che cosa significhi la parola onda o corpuscolo non si sa più” [12].

Al contrario, la meccanica ondulatoria era sorta per ripristinare l'intuibilità o la “visualizzabilità” teorica di una realtà fisica continua, descrivibile in termini spazio-temporali, secondo il principio di causalità, di reversibilità temporale, e del determinismo meccanicistico classico seppure in termini di particelle da considerare onde materiali (ipotesi poi accantonata in luogo di quella statistica proposta da Born).

A tal proposito, sarà proprio Schrödinger a impegnarsi per fornire una “dimostrazione” dell'equivalenza tra le due teorie (1926)[10]: sebbene riconosca una probabile superiorità nella meccanica delle matrici, legata alla sua “completa mancanza di intuibilità” che contribuisce a non formare un'immagine spazio-temporale dei processi atomici, che, secondo lui, “devono restare incontrollabili per principio”, non perde occasione di sostenere il suo schema come “ambiente di calcolo” più agevole.

Oggi, la questione dell'equivalenza può essere considerata non più che un mito: gli storici hanno evidenziato come la dimostrazione fornita da Schrödinger fosse quanto meno incompleta, e inoltre, di quanto fosse epistemologicamente avventato parlare di completa equivalenza tra teorie fisiche, soprattutto nel caso in questione.

Molti problemi che oggi assillano i dibattiti sulla meccanica quantistica derivano certamente dal fatto che la meccanica quantistica si è affermata ed è divenuta paradigma dominante in una forma che è sostanzialmente quella di Schrödinger con l'interpretazione modificata datane da Born e con il formalismo operatoriale che è solo “giustapposto” alla meccanica ondulatoria.

E' innegabile che la meccanica delle matrici ha avuto un carattere di de-

cisa frattura epistemologica nei confronti delle precedenti teorie fisiche, soprattutto in relazione alla sua radicale concezione di teoria fisica in relazione alle pratiche sperimentali.

L'unica unificazione plausibile tra le due teorie è oggi quella effettuata da Dirac nell'ottica della loro riformulazione nel linguaggio della meccanica quantistica moderna: come vedremo nel prossimo capitolo, nella sua teoria delle trasformazioni unitarie, Dirac puntualizzò come la funzione d'onda di Schrödinger non corrisponde ad altro che ad una trasformazione da uno schema a posizione diagonale ad uno ad energia diagonale nel linguaggio delle matrici.

Capitolo 3

L'unificazione di *Dirac*

Nel presente capitolo sarà sostanzialmente trattato il contributo di Dirac alla formulazione moderna della meccanica quantistica. Introdotti i principi fondamentali e le regole di base, saranno analizzati i due schemi di Heisenberg e Schrödinger nell'ottica delle trasformazioni unitarie. Si vedrà quindi come ricavare le due teorie quantistiche, meccanica delle matrici e meccanica ondulatoria, con un semplice cambio di rappresentazione.

3.1 La meccanica quantistica moderna: principi

Gli anni che seguirono la formulazione della meccanica delle matrici furono scenario di una intensa collaborazione tra Born, Heisenberg e Jordan, con importanti contributi esterni di W. Pauli e P. A. M. Dirac. In particolare, il primo trattò con pieno successo, mediante il nuovo formalismo, il problema dell'atomo di idrogeno, mentre il secondo si pose il problema di determinare il valore della “differenza tra i due prodotti di Heisenberg” $q \cdot p$ e $p \cdot q$ delle grandezze fisiche q e p .

Seguendo le regole introdotte da Heisenberg, Dirac scoprì una relazione molto più generale della (2.1.3), vale a dire l'analogia tra i prodotti sopra citati di due variabili qualsiasi e le parentesi di Poisson classiche, definite dalla relazione:

$$\{a, b\} = \sum_s \left(\frac{\partial a}{\partial p_s} \frac{\partial b}{\partial q_s} - \frac{\partial a}{\partial q_s} \frac{\partial b}{\partial p_s} \right), \quad (3.1.1)$$

nella quale q_s e p_s ($s = 1, 2, \dots, f$) sono le consuete variabili canoniche di un sistema a f gradi di libertà e le variabili a e b funzioni delle q, p .

La corrispondenza stabilita da Dirac è:

$$ab - ba \leftrightarrow -i\hbar \{a, b\}, \quad (3.1.2)$$

dove si noterà la presenza a destra dell'unità immaginaria i e della costante di Planck ridotta. Questo implica la commutatività del prodotto nel caso limite $\hbar \rightarrow 0$; ma la relazione di limite tra meccanica quantistica e meccanica classica richiede evidentemente uno studio ben più approfondito.

Sostanzialmente, nello schema qui raggiunto, la meccanica quantistica si serve, come la meccanica classica, del concetto di variabili canoniche q, p , che soddisfano a equazioni del moto derivanti da una funzione di Hamilton, che in generale viene presa senza modifiche dalla teoria classica. Le variabili canoniche diventano così funzioni $q(t), p(t)$ del tempo, ma mentre nel caso classico queste sono ordinarie funzioni a valori reali, nel caso quantistico si tratta di funzioni a valori nell'algebra non commutativa delle matrici di Heisenberg, che Dirac chiamò *q-numbers*.

Dalla definizione (3.1.1) seguono i valori delle parentesi di Poisson relative a due variabili canoniche

$$\{q_r, q_s\} = \{p_r, p_s\} = 0, \quad \{p_r, q_s\} = \delta_{rs}.$$

Passando alle matrici, mediante la corrispondenza (3.1.2), si ottiene:

$$\begin{aligned} q_r q_s - q_s q_r &= p_r p_s - p_s p_r = 0 \\ q_r p_s - p_s q_r &= i\delta_{rs}\hbar, \end{aligned} \quad (3.1.3)$$

dove per $r = s$ nella seconda, si ritorna alla (2.1.3), con il simbolo $\mathbf{1}$ omissso per brevità.

Per completare la descrizione dello schema formale occorrerebbe dimostrare che la validità delle (3.1.3), per le variabili q, p ad un dato istante t , si propaga agli istanti successivi grazie alle equazioni del moto: per far ciò basta osservare che le derivate rispetto al tempo si annullano all'istante t , tenendo conto dei valori dei prodotti e del fatto che la matrice identica commuta, ovviamente, con l'hamiltoniana.

Ma il contributo di Dirac, e successivamente di von Neumann, alla meccanica quantistica è sicuramente più decisivo. Il fisico inglese enucleò alcuni principi assiomatici sui quali la teoria è tutt'oggi basata, introducendo un formalismo di sorprendente efficacia, quello degli spazi di Hilbert.

Riassumiamo, in breve, senza pretesa di rigore, quelli che sono i concetti cardine, o postulati fondamentali, della meccanica quantistica moderna.

Il primo passo verso il nuovo formalismo è costituito dal principio di sovrapposizione, secondo il quale lo stato di un sistema quantistico, ad un determinato istante di tempo, è descritto da un vettore, altresì detto *ket*, identificato dal simbolo $|\psi\rangle$, di uno spazio di Hilbert. Supposta Q una assegnata grandezza fisica e $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$ ket rappresentativi di due stati in cui Q abbia valore definito q_1 e $q_2 \neq q_1$ rispettivamente, si ha che se $|\psi\rangle$ si può esprimere come combinazione lineare di $|\psi_1\rangle$ e $|\psi_2\rangle$, allora Q può fornire come risultato della misura o q_1 o q_2 . Vale anche il viceversa. Le grandezze fisiche, o osservabili, inoltre, di un sistema fisico, sono descritte da operatori hermitiani sullo spazio di Hilbert degli stati. I possibili risultati della misura di una osservabile sono i suoi autovalori. Nel seguito non faremo distinzione nella notazione relativa agli operatori e alle grandezze fisiche che questi rappresentano.

Per completare la notazione, seguendo Dirac, chiameremo *bra* una applicazione lineare dallo spazio dei ket al campo dei numeri complessi definita nel modo seguente: sia $|f\rangle$ un ket fissato e $|g\rangle$ uno arbitrario, allora l'applicazione cercata sarà

$$\Phi : |g\rangle \rightarrow \Phi(|g\rangle) \equiv \langle f|g\rangle \in C.$$

Poichè Φ dipende da $|f\rangle$ si introduce una notazione che ricordi questa dipendenza: $\Phi = \langle f|$, che rende trasparente il risultato dell'applicazione di Φ a $|g\rangle$ e spiega anche la terminologia introdotta: in effetti applicando un bra ad un ket si ottiene un prodotto scalare tra due vettori, prodotto che viene denotato con delle parentesi. Allo stesso modo l'associazione della parola bra alla parola ket fornisce la parola *braket* che vuol dire appunto *parentesi*. Lo spazio dei bra, detto duale dello spazio dei ket, è anch'esso uno spazio di Hilbert.

Tornando ai principi fondamentali, se il sistema fisico è in uno stato arbitrario, non è possibile predire, in genere, il risultato di una misura di una grandezza fisica: questo è possibile solo se lo stato corrisponde ad un autovettore $|\omega\rangle$ di qualche operatore hermitiano Ω ; in tal caso il risultato della misura della grandezza fisica corrispondente coinciderà certamente con l'autovalore ω relativo a $|\omega\rangle$.

Esiste inoltre una regola per calcolare la probabilità dei risultati delle varie misure: se si misura Ω quando il sistema è nello stato di ket $|\psi\rangle$, la probabilità del risultato ω è proporzionale al quadrato del modulo del prodotto scalare tra $|\psi\rangle$ e $|\omega\rangle$; se poi esistono più autovettori $|\omega, s\rangle$ relativi all'autovalore, occorre sommare sui numeri quantici s : $P(\omega) = \sum_s |\langle\omega, s|\psi\rangle|^2$. Questo principio afferma inoltre che, subito dopo la misura che ha fornito il risultato ω , il sistema si trova in uno stato cui corrisponde uno (o eventualmente l'unico) degli autoket relativi all'autovalore risultato dalla misura.

Di particolare importanza sono le cosiddette *osservabili compatibili*, vale a dire le grandezze fisiche che possono essere misurate simultaneamente con precisione arbitraria; esse sono descritte da operatori hermitiani commutativi. Esiste sempre un numero massimo di osservabili compatibili indipendenti: esse corrispondono ad una *osservazione massima*, in corrispondenza della quale gli autovettori comuni $|\omega_1, \omega_2, \dots\rangle$ degli operatori costituiscono un sistema ortonormale completo e possono essere visti come vettori di base dello spazio di Hilbert. Infatti essi soddisfano la relazione di completezza, che permette di scrivere un qualsiasi ket come combinazione lineare (somma o integrale a seconda che lo spettro sia discreto o continuo) degli autovettori del sistema ortonormale completo.

Tali vettori forniscono anche una *rappresentazione*: permettono di descrivere lo stato mediante funzioni anzichè ket astratti. Queste funzioni si ottengono dal prodotto scalare del ket corrispondente allo stato con i vettori di base:

$$\psi(\omega_1, \omega_2, \dots) = \langle\omega_1, \omega_2, \dots|\psi\rangle.$$

Una rappresentazione di grande utilità è quella della posizione, descritta da operatori di coordinata tra loro commutativi. La funzione che rappresenta il ket nella base delle coordinate è detta funzione d'onda.

3.2 Operatori e matrici: trasformazioni unitarie

Supponiamo per semplicità che la scelta completa di osservabili compatibili sia formata da una sola grandezza fisica Ω e supponiamo, almeno inizialmente, che essa sia dotata solo di spettro discreto $\{\omega_n\}$. Nella rappresentazione delle ω le componenti del generico ket $|\psi\rangle$ si possono scrivere sotto forma di una matrice costituita da una sola colonna e da un numero infinito di elementi:

$$\psi_n = \langle \omega_n | \psi \rangle.$$

L'insieme delle ψ_n costituisce una matrice:

$$\begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \\ \vdots \end{pmatrix}. \quad (3.2.1)$$

In particolare i ket di base $|\omega_k\rangle$ sono descritti dalla matrice

$$(\omega_k)_n = \langle \omega_n | \omega_k \rangle = \delta_{nk}.$$

Possiamo rappresentare anche gli operatori mediante matrici. Consideriamo ad esempio

$$|\psi\rangle = \Lambda |\chi\rangle, \quad (3.2.2)$$

moltiplichiamo a sinistra per il bra $\langle \omega_n |$ ed inseriamo la relazione di completezza

$$\sum_k |\omega_k\rangle \langle \omega_k| = 1$$

tra l'operatore Λ e lo stato $|\chi\rangle$. Si ottiene

$$\psi_n = \sum_k \Lambda_{nk} \chi_k. \quad (3.2.3)$$

Questa equazione ha la forma di un'equazione matriciale; possiamo quindi associare all'operatore Λ la matrice

$$\Lambda_{nk} = \langle \omega_n | \Lambda | \omega_k \rangle. \quad (3.2.4)$$

Si osserva come le relazioni tra operatori possano essere riscritte come equazioni tra matrici. Numerose sono a questo punto le proprietà che si possono dimostrare, ad esempio:

- (a) la matrice del prodotto di due operatori è data dal prodotto delle loro matrici. Infatti:

$$(AB)_{mn} = \langle \omega_m | AB | \omega_n \rangle = \sum_k \langle \omega_m | A | \omega_k \rangle \langle \omega_k | B | \omega_n \rangle = \sum_k A_{mk} B_{kn},$$

che è proprio la matrice prodotto;

- (b) gli autovalori dell'operatore Λ coincidono con quelli della matrice Λ_{nk} . Infatti, se λ è autovalore dell'operatore Λ :

$$\Lambda |\lambda\rangle = \lambda |\lambda\rangle,$$

da cui, moltiplicando a sinistra per il bra $\langle \omega_n |$ ed inserendo la relazione di completezza si ha

$$\sum_k \Lambda_{nk} \lambda_k = \lambda \lambda_n,$$

che ha la forma dell'equazione agli autovalori per la matrice Λ_{nk} e mostra che gli autovalori dell'operatore coincidono con quelli della matrice.

Ne elenchiamo di altre senza dimostrarle.

- (c) Se Λ è un operatore e Λ^\dagger il suo aggiunto, allora la matrice corrispondente a Λ^\dagger è la matrice complessa coniugata e trasposta di Λ_{nk} ;
- (d) se Λ è un operatore hermitiano, Λ_{nk} è una matrice hermitiana.

Anche nel caso di spettro continuo è possibile associare ai ket e agli operatori delle matrici. In luogo della (3.2.1), detti $|q\rangle$ gli autovettori di base, si ha

$$\psi(q) = \langle q | \psi \rangle,$$

che può essere pensata come una matrice continua costituita da una sola colonna.

Gli operatori saranno rappresentati da matrici infinite e continue con due indici, in altre parole, da funzioni di due variabili reali. L'equazione analoga

alla (3.2.3), che costituisce la rappresentazione dell'equazione operatoriale (3.2.2) è

$$\psi(q) = \int \Lambda(q, q') \chi(q') dq,$$

in cui la matrice associata all'operatore Λ è la funzione di due variabili reali:

$$\Lambda(q, q') = \langle q | \Lambda | q' \rangle.$$

Di particolare interesse sono gli operatori $\Omega^{(j)}$ i cui autovettori comuni costituiscono il sistema ortonormale completo dei vettori di base. Essi sono rappresentati da matrici diagonali. Consideriamo, ad esempio, il caso dello spettro discreto; se i vettori di base sono autovettori comuni agli operatori commutativi Ω e Λ , si ha:

$$\begin{aligned} \langle \omega, \lambda | \Lambda | \omega', \lambda' \rangle &= \lambda \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\omega\omega'} \\ \langle \omega, \lambda | \Omega | \omega', \lambda' \rangle &= \omega \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{\omega\omega'}. \end{aligned}$$

Per ovvie ragioni si dice che gli operatori Ω e Λ sono diagonali nella rappresentazione prescelta o, equivalentemente, che $|\omega, \lambda\rangle$ è la rappresentazione in cui Ω e Λ sono diagonali. Analogamente, la soluzione del problema agli autovalori per un certo insieme di operatori prende il nome di diagonalizzazione degli operatori dell'insieme.

Ciò premesso, consideriamo due sistemi ortonormali completi $\{|\omega_n\rangle\}$ e $\{|\lambda_n\rangle\}$. Mediante questi sistemi si possono costruire due diverse rappresentazioni matriciali di un assegnato ket $|\psi\rangle$:

$$\begin{aligned} \psi_n &= \langle \omega_n | \psi \rangle \\ \phi_n &= \langle \lambda_n | \psi \rangle. \end{aligned}$$

Il passaggio da una rappresentazione ad un'altra si effettua mediante un operatore unitario. Definiamo infatti l'operatore U mediante:

$$U |\omega_k\rangle = |\lambda_k\rangle. \quad (3.2.5)$$

Dal momento che $\{|\omega_k\rangle\}$ è un sistema ortonormale completo, questa equazione definisce univocamente l'operatore U . Una formula esplicita per U è la seguente:

$$U = \sum_k |\lambda\rangle \langle \omega_k|,$$

da cui segue che U è un operatore unitario:

$$UU^\dagger = \sum_k \sum_n |\lambda_k\rangle \langle \omega_k | \omega_n \rangle \langle \lambda | = \sum_n |\lambda_n\rangle \langle \lambda_n | = 1$$

Ogni trasformazione dei vettori di base del tipo (3.2.5), con U unitario, è detta *trasformazione unitaria*.

Il passaggio da un sistema ortonormale completo ad un altro è analogo all'operazione di cambiamento della base in uno spazio vettoriale di dimensione finita. Per cambiamento della base, ad esempio sotto una rotazione, le matrici, che costituiscono degli operatori sullo spazio vettoriale, si modificano. La situazione è analoga negli spazi di Hilbert. Consideriamo infatti la matrice di un qualsiasi operatore A nella base costituita dal sistema ortonormale dei vettori $|\omega_k\rangle$:

$$A_{nm} = \langle \omega_n | A | \omega_m \rangle.$$

Nella base costituita dal sistema ortonormale di vettori $|\lambda_k\rangle$, la matrice A sarà data da:

$$A_{nm}^u = \langle \lambda_n | A | \lambda_m \rangle = \langle \omega_n | U^\dagger A U | \omega_m \rangle.$$

Questo risultato mostra che la trasformazione unitaria (3.2.5) induce la seguente trasformazione sugli operatori:

$$A^u = U^\dagger A U, \quad (3.2.6)$$

nel senso che la matrice dell'operatore A nella nuova rappresentazione $\{|\lambda\rangle\}$ coincide con quella dell'operatore A^u nella vecchia rappresentazione $\{|\omega\rangle\}$.

Questa proprietà implica che in meccanica quantistica assegnare una grandezza fisica non individua completamente la forma dell'operatore hermitiano che la rappresenta, perchè anche l'operatore ottenuto mediante trasformazione unitaria è un operatore accettabile.

Si consideri ora l'elemento di matrice di A tra stati di ket $|\psi\rangle$ e $|\phi\rangle$:

$$\langle \phi | A | \psi \rangle = \sum_{n,m} \langle \phi | \omega_n \rangle A_{nm} \langle \omega_m | \psi \rangle,$$

e sottoponiamo il sistema alla trasformazione U . L'elemento di matrice si trasformerà nel modo seguente:

$$\langle \phi | A | \psi \rangle \rightarrow \sum_{n,m} \langle \phi | \omega_n \rangle A_{nm}^u \langle \omega_m | \psi \rangle = \langle \phi | A^u | \psi \rangle = \langle \phi | U^\dagger A U | \psi \rangle = \langle \phi_u | A | \psi_u \rangle,$$

con

$$|\psi_u\rangle = U |\psi\rangle .$$

La trasformazione unitaria può operare in un secondo modo: gli operatori restano inalterati, mentre i vettori rappresentativi del sistema fisico si modificano secondo la seguente espressione:

$$|\psi\rangle \rightarrow |\psi_u\rangle = U |\psi\rangle . \quad (3.2.7)$$

Se si lavora nello schema nel quale le trasformazioni modificano gli operatori, si usa dire che si adoperano *trasformazioni passive*, mentre le trasformazioni che operano sui ket, come nella (3.2.7), si dicono *attive*.

Osserviamo infine che le trasformazioni unitarie sono analoghe alle trasformazioni canoniche in meccanica classica; le une e le altre lasciano invariate le equazioni fondamentali delle rispettive teorie: equazioni di Hamilton per la meccanica classica, relazioni tra operatori in meccanica quantistica.

3.3 Schema di *Heisenberg* e schema di *Schrödinger*

La trasformazione

$$|\psi(0)\rangle \rightarrow |\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle , \quad (3.3.1)$$

corrisponde, secondo la definizione data nel paragrafo precedente, ad una trasformazione attiva. Questo schema di evoluzione temporale, nel quale gli operatori non cambiano e i vettori di stato evolvono secondo la (3.3.1), è chiamato *schema di Schrödinger*, dove l'evoluzione dei ket di stato è governata dall'equazione di Schrödinger (1.6.6).

Si è già visto che è possibile considerare, in alternativa, trasformazioni passive sotto le quali i vettori di stato non si modificano e cambiano invece gli operatori: questo schema è chiamato *schema di Heisenberg*. La relazione che fornisce la legge con cui variano gli operatori in tale schema è quella data dalla (3.2.6):

$$A_H(t) = U^\dagger(t) A U(t), \quad (3.3.2)$$

dove il pedice *H*, che sta per Heisenberg, indica la dipendenza temporale derivata dallo schema di evoluzione temporale prescelto.

A questo punto è utile indagare sull'espressione dell'operatore U sotto particolari condizioni. Se indichiamo con $|\psi(0)\rangle$ e $|\psi(t)\rangle$ i ket rappresentativi di un sistema fisico al tempo $t = 0$ e al tempo t rispettivamente, abbiamo che $|\psi(t)\rangle$ è completamente determinato dalla conoscenza di $|\psi(0)\rangle$, in quanto $|\psi(t)\rangle$ soddisfa ad una equazione differenziale del prim'ordine nel tempo, quale appunto la (1.6.6). La trasformazione lineare che li lega, la chiamiamo proprio U :

$$|\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle.$$

In questo caso l'operatore $U(t)$ si dice *operatore di evoluzione temporale* o *propagatore*.

Dall'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo

$$i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = H |\psi(t)\rangle,$$

dove H è l'operatore hamiltoniano del sistema, si ricava che:

$$HU(t) |\psi(0)\rangle = H |\psi(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial |\psi(t)\rangle}{\partial t} = i\hbar \frac{dU}{dt} |\psi(0)\rangle.$$

Per l'arbitrarietà di $|\psi(0)\rangle$ segue che $U(t)$ soddisfa all'equazione differenziale

$$i\hbar \frac{dU(t)}{dt} = HU(t), \quad (3.3.3)$$

con la condizione iniziale $U(0) = 1$. Supponendo per semplicità che H non dipenda esplicitamente dal tempo, si ricava facilmente:

$$U(t) = e^{-iHt/\hbar}. \quad (3.3.4)$$

Se l'istante scelto come iniziale è $t' \neq 0$ si ha, sempre per hamiltoniani indipendenti dal tempo:

$$U(t, t') = e^{-iH(t-t')/\hbar}.$$

Tornando dunque alla (3.3.2), sfruttando la (3.3.4), sempre per H indipendente dal tempo, si ha:

$$A_H = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar}.$$

Notiamo che, oltre alla dipendenza temporale nata dallo schema prescelto, A potrebbe già dipendere esplicitamente dal tempo. Determiniamo a questo punto un'equazione differenziale per $A_H(t)$. Si ha:

$$\frac{dA_H}{dt} = \frac{dU^\dagger}{dt}AU(t) + U^\dagger(t)\frac{\partial A}{\partial t}U(t) + U^\dagger(t)A\frac{dU}{dt}.$$

Considerando la (3.3.3):

$$\frac{dA_H}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[A_H, H] + \frac{\partial A_H}{\partial t}, \quad (3.3.5)$$

dove $[A_H, H] = A_H H - H A_H$ è il commutatore di A_H e H . La (3.3.5) è detta *equazione del moto di Heisenberg*. Si osservi come tutti gli operatori che compaiono siano calcolati nello schema di Heisenberg; tuttavia, nel caso di hamiltoniani non dipendenti esplicitamente dal tempo, H nello schema di Heisenberg coincide con l'analogo operatore nello schema di Schrödinger perchè U e H commutano.

Si osservi, inoltre, come la (3.3.5) sia simile nella forma alle equazioni del moto di Hamilton in meccanica classica. La forte somiglianza ci riporta alla condizione (3.1.2), vale a dire:

$$\{a, b\} \rightarrow \frac{1}{i\hbar}[a, b].$$

E' chiaro anche come l'equazione di Schrödinger sia molto più agevole per i calcoli quantistici. L'equazione del moto di Heisenberg è, per così dire, più intimamente legata alla teoria classica, e si può vedere, come già anticipato, come la meccanica classica sia il limite per $\hbar \rightarrow 0$ della meccanica quantistica.

Per gli operatori canonici q_s e p_s , con $s = 1, 2, \dots, f$ (dove f sono i gradi di libertà del sistema), l'equazione (3.3.5) assume la forma

$$\begin{aligned} \frac{dq_s}{dt} &= \frac{1}{i\hbar}[q_s, H] = \frac{1}{i\hbar} \left(i\hbar \frac{\partial H}{\partial p_s} \right) = \frac{\partial H}{\partial p_s} \\ \frac{dp_s}{dt} &= \frac{1}{i\hbar}[p_s, H] = \frac{1}{i\hbar} \left(-i\hbar \frac{\partial H}{\partial q_s} \right) = -\frac{\partial H}{\partial q_s}. \end{aligned}$$

Queste sono identiche alle equazioni di Hamilton in meccanica classica.

Per concludere, applichiamo l'equazione di Heisenberg a $A_H(t) = x(t)$ per il moto unidimensionale di una particella immersa in un potenziale $V(x)$.

L'hamiltoniano del sistema è

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

Quindi

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dx(t)}{dt} &= [x(t), H(t)] = \\ &= xH - Hx = \\ &= x \left(\frac{p^2}{2m} + V(x) \right) - \left(\frac{p^2}{2m} + V(x) \right) x = \\ &= \frac{1}{2m} (xp^2 - p^2x) = \\ &= \frac{1}{2m} ([x, p]p + p[x, p]) = \\ &= \frac{2i\hbar p}{2m} = \frac{i\hbar p}{m}. \end{aligned}$$

E infine

$$\frac{dx(t)}{dt} = \frac{p(t)}{m}. \quad (3.3.6)$$

Analogamente, se $A_H(t) = p(t)$, si trova

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{dp(t)}{dt} &= [p(t), H] = \\ &= p(t) \left(\frac{p^2}{2m} + V \right) - \left(\frac{p^2}{2m} + V \right) p(t) = \\ &= \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) V + i\hbar V \frac{\partial}{\partial x} 1 = \\ &= -i\hbar \frac{\partial V(x)}{\partial x}. \end{aligned}$$

Quindi

$$\frac{d}{dt} p(t) = -\frac{\partial V(x)}{\partial x}. \quad (3.3.7)$$

Le equazioni (3.3.6) e (3.3.7) possono essere facilmente generalizzate per sistemi a tre dimensioni. Si vede inoltre, come la seconda, sia la diretta estensione della seconda legge della dinamica di Newton: questo mostra che l'equazione di Schrödinger, o equivalentemente l'equazione di Heisenberg, implica che gli operatori dipendenti dal tempo, definiti dalla (3.3.2), soddisfano esattamente alle stesse equazioni come le corrispondenti variabili classiche.

3.3.1 Conservazione delle grandezze fisiche in meccanica quantistica

Le equazioni del moto di Heisenberg possono essere usate per discutere il problema delle leggi di conservazione in meccanica quantistica. In fisica classica diciamo che una data variabile dinamica $A(q, p, t)$ è conservata se risulta $A(q, p, t) = \text{costante}$. In fisica quantistica questa definizione non è ben posta, perchè le variabili sono descritte da operatori. Diremo allora che una osservabile è conservata se il suo valor medio in un qualsiasi stato è costante nel tempo. Un caso particolare si ha se il sistema si trova in un autostato di una grandezza, la quale quindi ha un valore determinato. Allora, dal momento che il valor medio coincide con l'autovalore, la grandezza fisica mantiene nel tempo il suo valore.

Sussiste il seguente teorema: condizione necessaria e sufficiente affinché una grandezza fisica A , non dipendente esplicitamente dal tempo, sia conservata è che il corrispondente operatore commuti con l'hamiltoniano:

$$[H, A] = 0.$$

La prova del teorema è immediata. Sia $|\psi\rangle$ un arbitrario ket e consideriamo la derivata rispetto al tempo del valor medio di A nello stato di vettore $|\psi\rangle$. Se siamo nello schema di Heisenberg la dipendenza dal tempo di tale valor medio risiede tutta in A_H . Si ha allora:

$$\frac{d}{dt} \langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \psi | \frac{dA_H(t)}{dt} | \psi \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle \psi | [H, A_H] | \psi \rangle.$$

Per l'arbitrarietà di $|\psi\rangle$, risulta $[H, A_H] = 0$ se e solo se il valor medio di A è costante, ossia se e solo se A è conservata. D'altra parte le trasformazioni unitarie non alterano le relazioni algebriche tra gli operatori, quindi

$$[H, A_H] = 0 \Leftrightarrow [H, A] = 0.$$

Se nel teorema precedente poniamo $A = H$, risulta ovviamente $[H, H] = 0$ e dunque H è conservata. Siamo quindi in grado di enunciare la legge di conservazione dell'energia: se e solo se l'operatore hamiltoniano non dipende esplicitamente dal tempo, la corrispondente grandezza fisica si conserva. Quindi, come in fisica classica, la conservazione dell'energia è

una conseguenza dell'invarianza dell'hamiltoniana per traslazioni temporali, dovuta all'assenza di una dipendenza esplicita dal tempo.

3.4 La meccanica delle matrici nel formalismo moderno

Cominciamo con lo scrivere l'equazione (3.3.5) che esprime l'evoluzione di una variabile generica nella descrizione di Heisenberg, supponendo che l'unica dipendenza temporale sia quella derivata dallo schema prescelto e sottintendendo il pedice H :

$$i\hbar \frac{dA(t)}{dt} = [A(t), H]. \quad (3.4.1)$$

Se supponiamo per semplicità che il sistema abbia solo un grado di libertà, l'operatore $A(t)$ si può scrivere come funzione di due operatori fondamentali $x(t)$, $p(t)$. Scriveremo:

$$A(t) = A(x(t), p(t)), \quad (3.4.2)$$

e in particolare

$$H = \frac{p^2(t)}{2m} + V(x(t)), \quad (3.4.3)$$

con

$$[x(t), p(t)] = i\hbar. \quad (3.4.4)$$

Introdotta l'insieme $\{|n\rangle\}$ degli autostati di H ,

$$H |n\rangle = E_n |n\rangle,$$

per l'operatore $A(t)$, all'osservabile ad esso corrispondente si può associare la matrice infinita¹

$$\mathbf{A}(t) = \begin{pmatrix} A_{00}(t) & A_{01}(t) & A_{02}(t) & \dots \\ A_{10}(t) & A_{11}(t) & A_{12}(t) & \dots \\ A_{20}(t) & A_{21}(t) & A_{22}(t) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (3.4.5)$$

¹Per indicare una matrice useremo sistematicamente la lettera in grassetto corrispondente alla lettera latina che designa la grandezza

posto

$$A_{mn}(t) = \langle m | A(t) | n \rangle.$$

Essendo $A(t)$ autoaggiunto si ha

$$A_{mn}^*(t) = A_{mn}(t),$$

cioè la matrice $A(t)$ è hermitiana.

Le equazioni (3.4.1)-(3.4.4) si possono allora scrivere come relazioni tra matrici:

$$i\hbar \frac{d\mathbf{A}(t)}{dt} = [\mathbf{A}(t), \mathbf{H}] \quad (3.4.6)$$

$$\mathbf{A}(t) = A(x(t), p(t)) \quad (3.4.7)$$

$$\mathbf{H} = \frac{p^2(t)}{2m} + V(x(t)) \quad (3.4.8)$$

$$[x(t), p(t)] = i\hbar \mathbf{1}, \quad (3.4.9)$$

dove $\mathbf{1}$ è la matrice identità.

Evidentemente la matrice \mathbf{H} risulta diagonale nella rappresentazione dell'energia, si ha cioè:

$$H_{mn} = E_n \delta_{mn}. \quad (3.4.10)$$

Tenendo conto di quest'ultima la (3.4.6) si può scrivere più esplicitamente

$$\frac{dA_{mn}(t)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} (E_n - E_m) A_{mn}(t).$$

Posto

$$\nu_{mn} = \frac{E_m - E_n}{h}, \quad (3.4.11)$$

si ha

$$A_{mn}(t) = A_{mn} e^{2\pi i \nu_{mn} t} \quad (3.4.12)$$

e in particolare

$$x_{mn}(t) = x_{mn} e^{2\pi i \nu_{mn} t} \quad (3.4.13)$$

$$p_{mn}(t) = p_{mn} e^{2\pi i \nu_{mn} t}. \quad (3.4.14)$$

Osserviamo che la quantità ν_{mn} , a parte il segno, rappresenta secondo Bohr la frequenza della radiazione emessa o assorbita per effetto di una transizione dal livello E_n al livello E_m o viceversa. Come si vede, partendo

dall'equazione del moto di Heisenberg e dunque, per estensione, dal formalismo operatoriale introdotto da Dirac, siamo tornati alla formulazione originale di Heisenberg, già presentata nel 2.2: dunque è in questo senso che va intesa l'equivalenza con lo schema di Schrödinger, vale a dire due diverse rappresentazioni all'interno della medesima teoria fisica.

Per quello che riguarda la determinazione dei livelli energetici e il valore delle frequenze della radiazione emessa o assorbita dal sistema, la meccanica quantistica delle matrici, in conclusione, può essere riformulata nel modo seguente:

1. ad ogni grandezza osservabile è associata una matrice hermitiana infinita $\mathbf{A}(t)$;
2. la matrice associata all'energia è diagonale;
3. tutte le matrici $\mathbf{A}(t)$ possono essere espresse in funzione delle matrici $x(t)$ e $p(t)$ secondo la relazione (3.4.7), in particolare l'hamiltoniana \mathbf{H} è espressa da una relazione del tipo (3.4.8);
4. le matrici $x(t)$ e $p(t)$ soddisfano alla regola di commutazione (3.4.9);
5. l'evoluzione temporale di $\mathbf{A}(t)$ è data dalla (3.4.6);
6. i livelli energetici sono dati dai valori E_n definiti dalla (3.4.10);
7. le frequenze delle radiazioni emesse o assorbite sono date dal modulo delle quantità definite dalla (3.4.11) e che compaiono nella (3.4.12).

Appendice A

Cronologia essenziale

Presentiamo qui di seguito una cronologia essenziale relativa ai principali sviluppi legati alla nascita e all'evoluzione della teoria quantistica fino alla formalizzazione definitiva di von Neumann del 1932.

- 1900: **Max Planck** introduce l'idea che l'emissione e l'assorbimento di energia elettromagnetica siano quantizzate, riuscendo così a giustificare teoricamente la legge empirica che descrive la dipendenza dell'energia della radiazione emessa da un corpo nero dalla frequenza.
- 1905: **Albert Einstein** spiega l'effetto fotoelettrico sulla base dell'ipotesi che l'energia del campo elettromagnetico sia trasportata da quanti di luce (che nel 1926 saranno chiamati fotoni).
- 1906: **Albert Einstein** formula la teoria dei calori specifici nei solidi, spiegando le deviazioni dalla legge di Dulong e Petit valida in fisica classica.
- 1909: **Robert Millikan** misura con precisione la carica dell'elettrone, confermando indirettamente la correttezza dell'interpretazione di Einstein dell'effetto fotoelettrico.
- 1912: **Peter Debye** estese la teoria del calore specifico di Einstein alle basse temperature, includendo il contributo dei fononi di bassa frequenza (modello di Debye).

- 1913: **Niels Bohr** interpreta le linee spettrali dell'atomo di idrogeno, ricorrendo alla quantizzazione del moto orbitale dell'elettrone.
- 1913: **Johannes Stark** osserva l'effetto che successivamente porterà il suo nome, vale a dire la separazione delle linee spettrali di atomi e molecole a causa della presenza di un campo elettrico esterno.
- 1914: **James Franck** e **Gustav Hertz** osservano i livelli energetici dell'atomo di mercurio nello scattering con elettroni.
- 1915: **Arnold Sommerfeld**, assieme a **Charles Wilson**, generalizza i precedenti metodi di quantizzazione, introducendo le cosiddette regole di Wilson-Sommerfeld.
- 1916: **Albert Einstein** fornisce una nuova deduzione della legge di Planck mediante una formulazione probabilistica delle transizioni atomiche.

I succitati risultati costituiscono la vecchia teoria dei quanti.

- 1921: **Otto Stern** e **Walther Gerlach** osservano la deflessione di un fascio di particelle in un campo magnetico, dimostrando, di fatto, l'esistenza di un momento angolare intrinseco.
- 1922: **Arthur Compton** osserva lo scattering fotone-elettrone, che porterà il suo nome.
- 1924: **Hendrik Kramers**, **Max Born** e **John Slater** elaborano una teoria della dispersione della luce, gettando le basi per quella che sarà la meccanica delle matrici.
- 1924: **Louis de Broglie** elabora una teoria delle onde materiali, secondo la quale ai corpuscoli materiali possono essere associate proprietà ondulatorie.
- 1925: **Walther Bothe** e **Hans Geiger** dimostrano la coincidenza temporale tra l'emissione del fotone diffuso per effetto Compton e l'elettrone di rinculo. A questo punto la teoria di Einstein dei quanti di luce viene finalmente accettata dalla generalità dei fisici.

- 1925: **Werner Heisenberg**, assieme a **Max Born** e **Pascual Jordan**, formula la meccanica delle matrici.
- 1926: **Erwin Schrödinger** elabora la meccanica ondulatoria, che egli stesso dimostra equivalente, dal punto di vista matematico, alla meccanica delle matrici.
- 1927: **Werner Heisenberg** formula il principio di indeterminazione; pochi mesi più tardi prende forma la cosiddetta interpretazione di Copenaghen.
- 1927: **Max Born** formula la sua interpretazione probabilistica della funzione d'onda.
- 1927: **Clinton Davisson** e **Lester Germer** confermano la natura ondulatoria dell'elettrone tramite un esperimento di diffusione da monocristallo di nichel.
- 1927: **Paul Dirac** applica alla meccanica quantistica la relatività ristretta; fa un uso diffuso della teoria degli operatori (nella quale introduce la famosa notazione bra-ket).
- 1932: **John von Neumann** assicura rigorose basi matematiche alla formulazione della teoria degli operatori.

Appendice B

Il metodo WKB

E' possibile ricavare le regole di quantizzazione di Wilson-Sommerfeld dallo sviluppo di un metodo di approssimazione *semiclassica*, utile per risolvere l'equazione di Schrödinger in casi in cui non si è in grado di giungere alla soluzione esatta. Tale metodo è detto WKB dalle iniziali dei nomi di G. Wentzel, H. A. Kramers e L. Brillouin, i quali lo introdussero nel 1926.

Per meglio spiegare il significato di approssimazione semiclassica, è necessario fare riferimento all'analogia che esiste tra ottica fisica e meccanica quantistica. Come è noto, il limite dell'ottica geometrica, in cui è possibile descrivere le onde elettromagnetiche come raggi che si muovono lungo traiettorie determinate, si ha per $\lambda \rightarrow 0$. Anche in meccanica quantistica il limite classico (dato, in generale, dalla posizione $\hbar \rightarrow 0$) è ottenibile come limite $\lambda \rightarrow 0$ a patto di definire una opportuna lunghezza d'onda. Appare naturale utilizzare la definizione di de Broglie $\lambda = \frac{h}{p}$ (cfr. paragrafo 1.5). Si vede dunque che le due condizioni $\hbar \rightarrow 0$ e $\lambda \rightarrow 0$ sono compatibili purchè l'impulso p non sia piccolo: in altre parole è necessario trovarsi lontano da punti di inversione del moto. Ricordiamo dalla (1.2.11) che la condizione $\hbar \rightarrow 0$ corrisponde, per lo spettro discreto, alla condizione che l'autofunzione dell'energia abbia numero quantico n elevato.

Ci limitiamo ad applicare il metodo WKB al moto della singola particella. Scriviamo la funzione d'onda

$$\psi(x) = e^{\frac{i}{\hbar}\sigma(x)}, \quad (\text{B.0.1})$$

e la sostituiamo nell'equazione di Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + (V - E)\psi = 0, \quad (\text{B.0.2})$$

ed otteniamo per σ l'equazione

$$\frac{1}{2m}(\nabla\sigma)^2 - \frac{i\hbar}{2m}\nabla^2\sigma + V - E = 0. \quad (\text{B.0.3})$$

Assumiamo che σ sia sviluppabile in serie di potenze di \hbar , fermandoci ai primi due termini:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{\hbar}{i}\sigma_1 + \dots$$

Stiamo limitando la nostra analisi al caso unidimensionale. L'equazione (B.0.3) diventa

$$\frac{1}{2m}\left(\sigma_0' + \frac{\hbar}{i}\sigma_1'\right)^2 - \frac{i\hbar}{2m}\sigma_0'' = E - V,$$

dove $\sigma_i' \equiv \frac{d\sigma_i}{dx}$ e $\sigma_i'' \equiv \frac{d^2\sigma_i}{dx^2}$. All'ordine zero in \hbar si ottiene

$$\frac{1}{2m}\sigma_0'^2 = E - V,$$

il che implica

$$\sigma_0' = \pm\sqrt{2m[E - V(x)]}. \quad (\text{B.0.4})$$

Osserviamo che per $E - V > 0$, il secondo membro di questa equazione rappresenta l'impulso classico:

$$p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]}, \quad (\text{B.0.5})$$

da cui, integrando la (B.0.4) si ha:

$$\sigma_0 = \pm \int p(x)dx.$$

L'approssimazione adottata è lecita se $|\hbar\sigma''| \ll \sigma'^2$, ossia se

$$1 \gg \left| \frac{\hbar\sigma''}{\sigma'^2} \right| = \left| \hbar \frac{d}{dx} \frac{1}{\sigma'} \right| \approx \left| \frac{d}{dx} \frac{\hbar}{p(x)} \right| = \left| \frac{-\hbar}{p(x)^2} \frac{dp(x)}{dx} \right| = \left| \frac{\hbar}{p(x)^3} \frac{dV(x)}{dx} \right|.$$

il che ci conferma che questa approssimazione non può essere valida per $p(x) \approx 0$. Inoltre notiamo che stiamo lavorando per potenziali lentamente

variabili in una lunghezza d'onda: in altre parole stiamo affrontando il problema con un approccio quantistico in ambito classico.

All'ordine successivo in \hbar otteniamo

$$\sigma_1' = -\frac{\sigma_0''}{2\sigma_0'},$$

il che implica

$$\sigma_1 = \ln \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} + \text{cost.}$$

In definitiva, ciò che si ottiene è

$$\psi = \text{cost.} e^{\ln \frac{1}{\sqrt{|p(x)|}} \pm \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx},$$

e quindi la funzione d'onda (B.0.1) in approssimazione WKB è data dall'espressione:

$$\psi(x) = \frac{C_1}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx} + \frac{C_2}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx}. \quad (\text{B.0.6})$$

Gli integrali indefiniti nella precedente possono essere risolti fissando un punto iniziale da cui integrare, normalizzando la $\psi(x)$. Osserviamo inoltre che la probabilità che la particella si trovi nell'intervallo $[x, x + dx]$ è, in base alla (B.0.6), proporzionale a $1/p(x)$, andamento tipico delle distribuzioni classiche. In fisica classica, la probabilità si può pensare proporzionale al tempo e dunque inversamente proporzionale a $p(x)$, infatti:

$$v = \frac{dx}{dt} \Rightarrow dt = \frac{dx}{v} = \frac{m dx}{p(x)},$$

con ovvio significato dei simboli.

Questo tipo di approssimazione vale anche al di là dei punti di inversione del moto classico (dove l'energia è minore del potenziale): ciò che si ottiene è un termine immaginario in $p(x)$ e dunque la somma di un esponenziale crescente e uno decrescente per la funzione d'onda, come noto nei problemi unidimensionali. Naturalmente è solo la seconda ad avere interesse fisico (l'altra diverge all'infinito). Ne segue che l'approssimazione WKB per la funzione d'onda in una regione classicamente inaccessibile è:

$$\psi(x) = \frac{C_1'}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-|\frac{1}{\hbar} \int p(x) dx|}. \quad (\text{B.0.7})$$

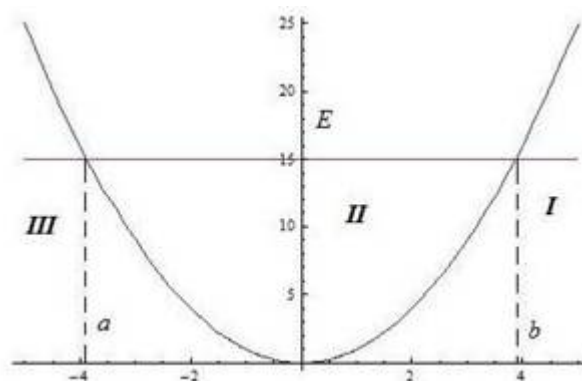


Figura B.1: Moto unidimensionale; il punto di coordinata x in cui si incontrano l'energia potenziale $V(x)$ con la retta $E = \text{cost.}$, è il punto classico di inversione del moto ($x = a$). Alla sua destra c'è la regione classicamente inaccessibile (regione I), alla sua sinistra, invece, c'è la regione classicamente accessibile (regione II)

E' chiaro che più grande è la zona classicamente interdotta, più il termine esponenzialmente crescente è più piccolo.

Ciò che resta da fare è raccordare la funzione d'onda tra la zona classicamente possibile e quella interdotta, escludendo i punti di inversione del moto. In questo modo è possibile determinare le costanti C_1 e C_2 e dunque gli autovalori del problema. Affinchè non si passi attraverso il punto di inversione del moto, sarà richiesto un metodo opportuno alternativo all'imporre le condizioni di continuità della funzione e delle sue derivate prime nei punti in cui cambia espressione. Tale metodo è detto *metodo di Landau*, e presuppone la linearità del potenziale nell'intorno del punto di inversione del moto.

In riferimento alla figura B.1, consideriamo una particella in moto unidimensionale e supponiamo che alla destra del punto $x = a$ si trovi una regione classicamente inaccessibile (regione I), mentre per $x < a$ il moto sia classicamente possibile (regione II). Il punto $x = a$ è per definizione caratterizzato da $V(a) = E$, e qui la velocità si annulla: $p = 0$; si tratta cioè di un punto di inversione del moto. In meccanica quantistica la particella può trovarsi anche nella regione in cui $E < V$: infatti la sua funzione d'onda

in questa regione non è nulla. Come si è visto, in approssimazione WKB, essa è data da

$$\psi_I(x) = \frac{C_1'}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-\left|\frac{1}{\hbar} \int_a^x p(y) dy\right|} \quad (x > a), \quad (\text{B.0.8})$$

con $p(x)$ dato dalla (B.0.5). Nella regione $x < a$, invece, anche il moto classico è ammesso; la soluzione WKB si scrive nel modo seguente:

$$\psi_{II}(x) = \frac{C_1}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(y) dy} + \frac{C_2}{\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{i}{\hbar} \int_a^x p(y) dy} \quad (x < a). \quad (\text{B.0.9})$$

Occorre che (B.0.8) e (B.0.9) rappresentino la stessa funzione, dunque i coefficienti C_1 , C_2 e C_1' non possono essere scelti in maniera arbitraria. Vogliamo a questo punto che la soluzione WKB sia una funzione analitica nel campo complesso. Si pone

$$V(x) - E \approx V(a)'(x - a) = Fq,$$

con $q = x - a$ e $F = V(a)' > 0$. Tenendo conto di tale approssimazione, si possono riscrivere le funzioni d'onda, passando da una regione all'altra tramite prolungamento analitico. In questo modo, tralasciando i calcoli, è possibile determinare alcune relazioni tra le costanti citate in precedenza. In definitiva, ridefinendo le costanti sotto un unico simbolo C , si avrà finalmente:

$$\psi_I(x) = \frac{C}{2\sqrt{|p(x)|}} e^{-\frac{1}{\hbar} \int_a^x |p(y)| dy} \quad (x > a), \quad (\text{B.0.10})$$

e

$$\begin{aligned} \psi_{II}(x) &= \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \int_a^x |p(y)| dy + \frac{\pi}{4}\right) = \\ &= \frac{C}{\sqrt{p(x)}} \sin\left(\frac{1}{\hbar} \int_x^a |p(y)| dy + \frac{\pi}{4}\right) \quad (x < a). \end{aligned} \quad (\text{B.0.11})$$

Dalle condizioni ai limiti è possibile ricavare lo spettro discreto degli autovalori dell'energia. Consideriamo per semplicità il caso di una buca di potenziale con le pareti di altezza $V_0 > 0$, estesa all'intervallo $[b, a]$ con $b < a$, all'interno del quale l'energia potenziale è nulla. Per $E < V_0$ il moto è confinato e lo spettro è discreto: le regioni a sinistra e a destra della buca sono classicamente inaccessibili. Abbiamo appena visto che all'interno della

buca la soluzione WKB dell'equazione di Schrödinger ha la forma (B.0.11) in cui si è usata la condizione di raccordo nel punto a . Se si utilizza la condizione in corrispondenza dell'altro punto di inversione del moto $x = b$ si ottiene invece:

$$\psi(x) = \frac{C'}{\sqrt{p(x)}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_b^x p(y) dy + \frac{\pi}{4} \right), \quad (\text{B.0.12})$$

che si ottiene dalla precedente osservando che ora è $b < x$. Perchè le equazioni (B.0.11) e (B.0.12) rappresentino la stessa funzione occorre che esse differiscano al più per un segno. Se chiamiamo α e β gli argomenti della funzione seno rispettivamente, si deve cioè avere $\alpha \pm \beta = (n + 1)\pi$. Occorre tuttavia prendere il segno $+$, perchè altrimenti il primo membro dell'equazione sarebbe una funzione di x , mentre il secondo membro non vi dipenderebbe. Si ha dunque:

$$\frac{1}{\hbar} \int_b^a p(y) dy + \frac{\pi}{2} = (n + 1)\pi.$$

Ma la particella compie un moto periodico e l'integrale a primo membro corrisponde a metà oscillazione. Quindi, finalmente:

$$\oint p(x) dx = h \left(n + \frac{1}{2} \right). \quad (\text{B.0.13})$$

Questa è proprio la regola di quantizzazione di Wilson-Sommerfeld di cui si è ampiamente parlato in precedenza, scoperta, come detto, prima della definizione formale della meccanica quantistica. In realtà la (B.0.13) rappresenta un caso particolare; il risultato generale (che non dimostriamo) è il seguente:

$$\oint p(x) dx = 2\pi(n + \gamma),$$

dove γ vale 0 o $1/2$ a seconda delle condizioni ai limiti.

Mostriamo che n nella (B.0.13) è il numero intero che ordina gli stati stazionari. Partiamo dalla (B.0.12): la fase della funzione d'onda passa da $\pi/4$ ($x = b$) a

$$\frac{1}{\hbar} \int_b^a p(x) dx + \frac{\pi}{4} = (n + 1)\pi - \frac{\pi}{4} = \left(n + \frac{3}{4} \right) \pi \quad (x = a).$$

La fase di ψ varia quindi di $(n + 1/2)\pi$ nell'intervallo (b, a) . Questo vuol dire che la funzione d'onda si annulla n volte in questo intervallo (che è peraltro

l'unica regione in cui può annullarsi, in quanto all'esterno di $[b, a]$ è esponenzialmente decrescente). Per il teorema dei nodi, la soluzione dell'equazione di Schrödinger con n nodi corrisponde all'autovalore E_n di ordine $n + 1$ nella successione crescente degli autovalori dell'energia.

Bibliografia

- [1] Wick, G. *Enciclopedia delle Scienze Fisiche*. Treccani, 1991-1996.
- [2] Alonso, M. - Finn, E. J. *Fundamental University Physics*. Addison-Wesley publishing company, 1968.
- [3] Messiah, A. *Quantum Mechanics*. North-Holland publishing company, 1961.
- [4] Selleri, F. *Found. Phys.* 12, 1087, 1982.
- [5] Jammer, M. *The conceptual development of quantum mechanics*. McGraw-Hill, 1966.
- [6] Heisenberg, W. *Über quantentheoretische umdeutung kinematischer und mechanischer beziehungen, zeitschrift für physik* [English title: *Quantum theoretical re-interpretation of kinematic and mechanical relations*, English translation in: B. L. van der Waerden, editor, *Sources of quantum mechanics*, Dover publications, 1968]. 1925.
- [7] Selleri, F. *Dispense di Istituzioni di fisica teorica*. Dipartimento di Fisica "M. Merlin" - Università di Bari, 1995-1996.
- [8] Born, M. - Jordan, P. *Zur quantenmechanik I, zeitschrift für physik* [English title: *On quantum mechanics I*, English translation in: B. L. van der Waerden, editor, *Sources of quantum mechanics*, Dover publications, 1968]. 1925.
- [9] Heisenberg, W. - Born, M. - Jordan, P. *Zur quantenmechanik II, zeitschrift für physik* [English title: *On quantum mechanics II*, En-

- glish translation in: B. L. van der Waerden, editor, *Sources of quantum mechanics*, Dover publications, 1968]. 1925.
- [10] Schrödinger, E. *Über das verhältnis des Heisenberg-Born-Jordanschen quantenmechanik zu der meinen* [Titolo italiano: *Sul rapporto della meccanica quantistica di Heisenberg-Born-Jordan con la mia*, English translation in: G. Ludwig, editor, *Wave mechanics*, Pergamon, 1968]. 1926.
- [11] Giannetto, E. A. *Note sulla rivoluzione della meccanica delle matrici di Heisenberg, Born e Jordan e sul problema dell'equivalenza con la meccanica di Schrödinger*. Dipartimento di Fisica "A. Volta" - Università di Pavia, 1998.
- [12] Giannetto, E. A. *Heisenberg e il tempo come matrice infinita*. Dipartimento di Fisica "A. Volta" - Università di Pavia, 1998.
- [13] Nardulli, G. *Meccanica Quantistica I, Principi*. Franco Angeli, 2001.
- [14] Dirac, P. A. M. *The principles of quantum mechanics*. Oxford university press, 1930.
- [15] Debnath, L. - Mikusinski, P. *Introduction to Hilbert spaces with applications*. Academic Press, 1990.
- [16] Caldirola, P. - Prosperi, G. - Cirelli, R. *Introduzione alla fisica teorica*. Utet, 1982.
- [17] Nardulli, G. *Meccanica Quantistica II, Applicazioni*. Franco Angeli, 2001.

Ringraziamenti

E' estremamente arduo soltanto provare a condensare in poche righe i ringraziamenti nei confronti delle persone che mi hanno supportato e sopportato durante questo percorso di studi. Per questo motivo sarò telegrafico e spero ugualmente efficace.

Ringrazio infinitamente:

- il prof. Leonardo Angelini, serbatoio di competenza e illimitata pazienza, non solo per aver guidato il mio lavoro di tesi con dedizione e rara disponibilità, ma anche per la grande umanità dimostrata di fronte ai continui disturbi e alla moltitudine di problematiche presentategli da noi studenti;
- il prof. Mario Pellicoro, per avermi seguito con esperienza, comprensione ed impagabile disponibilità nell'attività di tirocinio.

Desidero ringraziare con tutto il cuore la mia famiglia, mio fratello, capace di regalarmi un sorriso sincero in ogni circostanza, ed in particolare i miei genitori, punto di riferimento costante, modello ineguagliabile di educazione e rispetto, sempre pronti ad assecondarmi in ogni scelta dall'alto della loro preziosa umiltà ed esperienza.

Doveroso è il grazie a mio zio Vito, sempre fiducioso nelle mie possibilità, esempio di moralità e saggezza, per i suoi inestimabili consigli e il suo incondizionato appoggio non solo in campo accademico. Per ultima mia nonna Rosa, inutile dire fonte inesauribile di amore e affetto, vogliosa forse più di chiunque altro di vedermi laureato.

Un grazie incommensurabile ai miei amici di sempre, citati qui in ordine sparso e casuale, evitando ipocriti elenchi e seguendo solamente il cuore:

Francesco, Enrico, Carlo, Marcello, Claudio, Lorena, Roberto, Alessio e Gianfranco, per tutti gli indimenticabili momenti passati assieme, nella consapevolezza di quanto siano e siano stati determinanti nella mia vita e nella formazione del mio essere.

Impossibile non ringraziare i miei colleghi “fisici” (e non), con cui ho piacevolmente condiviso tutto il mio tempo in facoltà e non solo, riserve naturali di intelligenza e spensieratezza. Difficile ricordarli tutti in modo adeguato: su tutti Bruno, amico fidato e alleato sincero, per cui qualsiasi altra parola risulterebbe inutile; Piero, modello da seguire, esempio di incredibile modestia e disponibilità, imprescindibile nella preparazione di ogni esame; ed Emilia e Raffaella, compagne di mille battaglie, soprattutto nella parte iniziale di questo percorso.

Di seguito gli altri, assolutamente non meno importanti, ognuno consapevole di quanto e in che modo sia fondamentale: Giacomo, Ruggiero, Gaia, Gerardo, Ficco, Francesco, Vittoria, Claudio, Giuseppe, Paola e Donatella, che senza questa fantastica esperienza non avrei forse mai incontrato.

Per ultima, con il cuore sulle labbra, la mia Micaela, faro luminoso, capace sempre di regalarmi tutto ciò di cui ho bisogno con amore incondizionato, senza la quale sarei sicuramente perso. Il ringraziamento più grande va a te.