Franco Dalfovo Dipartimento di Fisica, Università di Trento **Appunti delle lezioni di Fisica Generale III**

La fisica dei quanti da Planck a Schrödinger



Indice

1	Pre	messa	1
2	L'01	igine dei quanti	5
	2.1	Lo spettro del corpo nero	5
	2.2	Una formula empirica	7
	2.3	Il quanto di energia	0
	2.4	La statistica di Boltzmann	3
	2.5	Quanti ineludibili	7
	2.6	Effetto fotoelettrico	9
	2.7	Calore specifico dei solidi	1
		2.7.1 Modello classico di Dulong-Petit	1
		2.7.2 Modello di Einstein	3
		2.7.3 Modello di Debye	4
3	L'at	omo di Bohr 2	9
	3.1	Antefatti	9
	3.2	Diffusione di Rutherford	1
	3.3	Orbite stazionarie e salti quantici	9
	3.4	Atomi idrogenoidi e isotopi	3
	3.5	Principio di corrispondenza	4
	3.6	L'esperimento di Franck e Hertz	8
	3.7	Integrali d'azione e numeri quantici	0
4	Ond	le di materia 5	3
	4.1	Particelle di luce: effetto Compton	3
	4.2	Onde di materia: l'elettrone di de Broglie	6
	4.3	Pacchetti di onde	9
	4.4	L'equazione di Schrödinger	3
	4.5	Maupertuis, Fermat, Schrödinger	8
5	La f	unzione d'onda e il suo significato 7	5
	5.1	Stati stazionari	5
	5.2	Buche di potenziale	0

INDICE

5.3	Interpretazione probabilistica di Ψ	87
5.4	Barriera di potenziale	92
5.5	Effetto tunnel	97
5.6	Posizione, momento, energia	102

Capitolo 1 Premessa

Questi sono gli appunti delle lezioni dell'ultima parte del corso di Fisica Generale III che insegno al secondo anno della laurea triennale in Fisica a Trento; il corso comprende anche l'elettrodinamica classica e la relatività ristretta, non incluse in queste pagine. Lo scopo principale del corso è di traghettare gli studenti e le studentesse dalla fisica classica alla fisica moderna, fornendo loro un quadro dei problemi fisici che hanno portato alla formulazione di nuove teorie a partire dal contesto di successi e crisi della fisica agli inizi del '900. Questa parte del corso, in particolare, è dedicata alla nascita della teoria dei quanti, intendendo con ciò l'insieme delle idee concepite a partire dall'introduzione del quanto di radiazione da parte di Max Planck fino alla nascita della meccanica quantistica vera e propria. In mezzo, ci sono esperimenti importanti e modelli innovativi, come il modello di Bohr per la struttura degli atomi, che vengono generalmente indicati come vecchia teoria dei quanti. L'approdo finale di questi modelli, per molti versi insoddisfacenti, è appunto la meccanica quantistica, punto di arrivo di un percorso intellettuale complesso e tortuoso e, al contempo, punto di partenza per un nuovo modo di interpretare il mondo fisico.

La trattazione della meccanica quantistica viene lasciata ai corsi del terzo anno, dove verrà affrontata a partire dai suoi princìpi, senza riferimento allo sviluppo storico precedente. La scelta di raccontare la vecchia teoria dei quanti al secondo anno in coda ai corsi di fisica classica, anziché all'inizio del corso di Meccanica Quantistica, segue un preciso intento pedagogico: si vuole rimarcare la distanza concettuale che corre tra i modelli sviluppati nel primo quarto di secolo e la nuova teoria, nata all'incirca tra il 1925 e il 1927. In parole semplici: la vecchia teoria dei quanti *non* \dot{e} la meccanica quantistica. Una certa confusione tra le due è costantemente alimentata dal modo con cui gli argomenti di fisica quantistica vengono introdotti nelle scuole superiori e divulgati al pubblico più ampio dai mezzi di comunicazione. È dunque opportuno che almeno a livello dei corsi universitari si faccia chiarezza su questo aspetto, anche nel modo in cui gli argomenti vengono suddivisi tra gli insegnamenti e gli anni.

Per contingenze storiche, i modelli che costituiscono la vecchia teoria dei quanti hanno un carattere transitorio. Nella loro transistorietà cercano di tracciare un percorso che porti a superare gli ostacoli che la fisica incontra in quel periodo, ma nel farlo rimangono fortemente ancorati alle conoscenze pregresse, le uniche su cui si poneva fiducia fino ad allora. Si tratta dunque di varianti delle teorie classiche note, varianti ottenute aggiungendo nuove ed inesplicabili ipotesi *ad hoc*. In questo senso, tenderei a vedere la vecchia teoria dei quanti come l'ultimo tentativo di aggiustare le cose, malgrado le evidenze empiriche sembrassero rompere il bel quadro disegnato da Netwon, Maxwell e tutti gli altri padri della fisica (quella fisica che oggi, a posteriori, chiamiamo classica, ma che allora era La fisica). La rottura del quadro era però inevitabile e, quando avvenne, della vecchia teoria dei quanti rimasero solo detriti.

Ma allora, stando così le cose, perché dedicare ancora ore di lezione a Planck, Bohr, de Broglie, ecc., quando si potrebbe partire da subito con i princìpi della meccanica quantistica? Un motivo per farlo è che le loro idee (pure quelle sbagliate) sono state fondamentali per arrivare alla nuova teoria, anche se il compito di portare a termine il lavoro è spettato ad altri. In secondo luogo, esaminare il modo con cui i fisici hanno cercato di risolvere gli enigmi che la natura sfornava in quel periodo storico aiuta a capire in cosa consiste il lavoro di un fisico, dai tempi di Galilei fino alla scienza di oggi. Si tratta di comprendere come i fisici ragionano davanti ai problemi complessi, quali soluzioni propongono, spesso sbagliate, e quali criteri scelgono per selezionare le idee potenzialmente più fruttuose. L'inizio del XX secolo è l'ideale a questo scopo.

Vorrei però sgomberare il campo da un possibile malinteso: usare un approccio storico nell'introdurre i problemi fisici, come viene fatto nelle pagine che seguono, non significa occuparsi di storia della scienza; quella è una disciplina diversa, che prende sul serio ogni documentazione relativa alla nascita e lo sviluppo dei concetti, il ruolo dei singoli scienziati e della comunità scientifica nel suo insieme, l'impatto su altri ambiti culturali, le motivazioni intellettuali o tecnologiche che portano a sviluppare un settore piuttosto che un altro, gli aspetti filosofici del pensiero scientifico, e molto altro. Qui invece si parlerà di alcuni problemi fisici, ritenuti rilevanti all'interno di un percorso formativo, senza entrare nella storia vera e propria. Anche la scelta dei problemi è alquanto arbitraria, pur nella sua sensatezza. Questo tipo di scelte si fa sempre ex post, sapendo come va a finire il film; è un netto vantaggio rispetto a coloro che si sono trovati a scrivere la sceneggiatura senza conoscere le intenzioni del regista (che in questo caso è la Natura). Per lo stesso motivo, in queste ricostruzioni ci si prende qualche libertà nel semplificare alcuni passaggi logici e storici tra la soluzione di un problema e quella di un altro, così come non si parla dei dissensi e le discussioni interne alla comunità scientifica che si interrogava sulla validità o la fallacia delle congetture e dei modelli. Per tutti questi aspetti si rimanda alla lettura dei molti libri di storia e filosofia della scienza dedicati a quel periodo, particolarmente ricco di avvenimenti e di passaggi cruciali da essere spesso associato al concetto di rivoluzione scientifica.

Detto questo, torniamo agli aspetti pratici. Il testo di questi appunti ricalca fedelmente quanto spiegato a lezione. Per questo motivo può contenere ripetizioni e passaggi matematici che sarebbero sintetizzati, o tolti, se si trattasse di un libro di testo. Mancano invece figure e grafici che sono stati disegnati alla lavagna ma non riprodotti nel testo, per mancanza di tempo ma anche perché figure analoghe possono essere recuperate facilmente da Wikipedia o da Google. Essendo appunti scritti tra una lezione e l'altra, possono anche contenere errori di scrittura, di battitura e forse anche di fisica (sperabilmente pochi e/o irrilevanti). Ogni segnalazione di errori è gradita.

Gli argomenti non sono nuovi e il corso non è particolarmente originale, dato che viene proposto in forme diverse in ogni corso di laurea in fisica in Italia e altrove. Questo significa che le stesse tematiche sono trattate in un'ampia gamma di testi, da quelli più sintetici a quelli più dettagliati. Lo scopo di questi appunti non è quindi di rimpiazzare la letteratura già disponibile, che offre di più e di meglio, ma piuttosto quello di fornire un filo logico sufficientemente coerente, che aiuti a rivedersi autonomamente gli argomenti delle lezioni in modo complementare ai libri di testo.

Quello che si trova in queste pagine risente soprattutto della lettura di questi libri: *Fisica atomica*, di Max Born (Boringhieri); Introduzione alla fisica teorica, di P.Caldirola, R.Cirelli e G.M.Prosperi (UTET); *Niels Bohr and the Quantum Atom*, di Helge Kragh (Oxford Univ. Press).

CAPITOLO 1. PREMESSA

Capitolo 2

L'origine dei quanti

2.1 Lo spettro del corpo nero

Consideriamo l'assorbimento e l'emissione di radiazione elettromagnetica da parte di un corpo che si trova ad una certa temperatura T. Da un punto di vista microscopico si può pensare che assorbimento ed emissione siano processi associati al moto delle cariche elettriche nel materiale di cui il corpo è costituito, così come la temperatura ne misura l'agitazione termica. La radiazione assorbita dal materiale tende ad aumentarne la temperatura per effetti dissipativi nel moto delle cariche, mentre l'emissione di radiazione tende a diminuirne la temperatura per effetto dell'energia che se ne va. All'equilibrio termico i due effetti si compensano.

Indipendentemente dalla visione microscopica, possiamo sempre ricorrere ad un approccio empirico e misurare l'energia emessa o assorbita con opportuni strumenti. Nel caso dell'emissione, possiamo ad esempio misurare l'energia emessa in un intervallo di tempo dt da una superficie di area dA entro un angolo solido $d\Omega$, orientato perpendicolarmente alla superficie, e in un intervallo di frequenze $(\nu, \nu + d\nu)$. Se le quantità dt, dA, $d\Omega e d\nu$ sono sufficientemente piccole, l'energia emessa dE sarà direttamente proporzionale ad esse e la costante di proporzionalità sarà una proprietà della sorgente di radiazione. Per un corpo da temperatura T possiamo scrivere $dE = e(\nu, T) dt dA d\Omega d\nu$, dove $e(\nu, T)$ è detto potere emissivo. L'integrale di $e(\nu, T)$ su tutto lo spettro delle frequenze ν è detto radianza. Analogamente, per l'assorbimento possiamo misurare la frazione di energia incidente sul corpo che viene assorbita nell'unità di tempo e di superficie; possiamo indicare con $a(\nu, T)$ tale frazione e chiamarla potere assorbente del corpo.

Da considerazioni termodinamiche (Kirchhoff, 1860) segue che, per un qualsiasi corpo all'equilibrio con la radiazione a temperatura T, il rapporto tra potere emissivo e assorbente deve essere uguale ad una funzione universale, indipendente dalle caratteristiche specifiche del corpo. Se così non fosse, infatti, sarebbe facile realizzare un dispositivo che viola il secondo principio della termodinamica usando due soli corpi macroscopici che si scambiano energia sotto forma di radiazione. Nel caso di corpi che hanno la capacità di assorbire tutta la radiazione incidente a qualsiasi frequenza, ovvero per i quali $a(\nu, T) = 1$, la funzione universale coincide con il potere emissivo. Un corpo che gode di questa proprietà è chiamato *corpo nero*.

Ci sono vari modi di realizzare un corpo nero. Il sole stesso può essere considerato, paradossalmente, un corpo nero, dato che è composto da un plasma di particelle cariche in grado di assorbire tutta la radiazione che arriva alla sua superficie. Ma il modo più efficace per realizzare un corpo nero consiste nel prendere una scatola vuota, chiusa, e ritagliare un piccolo foro su una parete. Se il foro è davvero piccolo rispetto alle dimensioni della scatola, allora qualsiasi radiazione che entra nella scatola dall'esterno ha probabilità trascurabilmente piccola di uscirne. Non a caso, anche ai nostri occhi, il foro ci sembra più nero di qualsiasi vernice nera con cui potremmo dipingere la superficie della scatola. Ora, supponiamo che la scatola sia fatta di un materiale, come ad esempio un metallo, in grado di emettere radiazione, se posto in condizioni di farlo, in uno spettro sufficientemente ampio di frequenze. Supponiamo anche che la scatola si trovi all'equilibrio ad una certa temperatura T, in modo che le sue cariche siano effettivamente sollecitate ad emettere radiazione come conseguenza della loro agitazione termica. All'equilibrio, all'interno della cavità vi saranno dunque campi elettromagnetici. Sia $u(\nu, T)$ l'energia per unità di volume e per intervallo di frequenza unitario contenuta nei campi. A questa densità di energia sarà associato un flusso di energia uscente dal foro, in modo che la potenza irradiata per unità di area è cu, dove c è la velocità della luce nel vuoto¹. Se si tiene conto anche della distribuzione angolare e di come abbiamo definito il potere emissivo, si ottiene la relazione

$$e(\nu, T) = \frac{c}{4\pi}u(\nu, T)$$
 (2.1)

La funzione u è anche detta distribuzione spettrale della densità di energia. Dato che il foro si comporta come un corpo nero, la radiazione emessa non dipende dalla natura delle pareti nè dalla forma geometrica della cavità, nè da altre caratteristiche che non siano $\nu \in T$.

Le prime misure del potere emissivo di un corpo nero risalgono alla fine XIX secolo, motivate anche da ragioni tecnologiche legate allo sviluppo di sistemi efficienti di illuminazione urbana. Il fatto che la distribuzione spettrale della densità di energia sia fissata da una funzione universale rende tale fenomeno

¹Ricordiamo che in elettrodinamica la densità di energia nelle onde elettromagnetiche, u, è legata in modo semplice al vettore di Poynting che fornisce la potenza (energia per unità di tempo) che attraversa una superficie unitaria, essendo S = cu. L'unica differenza qui è che u va intesa non solo come energia per unità di volume, ma anche per unità di frequenza, e per questo si chiama distribuzione spettrale di energia.

particolarmente rilevante anche dal punto di vista della fisica fondamentale. La predizione della curva universale di $u(\nu, T)$ richiede infatti una combinazione di tutte le teorie fisiche disponibili a fine '800: la termodinamica, l'elettromagnetismo e la meccanica newtoniana. Questo fu il problema a cui si dedicò Max Planck.

A metà dell'anno 1900, le informazioni disponibili a Planck, basate in parte su osservazioni empiriche e in parte su argomentazioni teoriche, erano sostanzialmente queste:

i) ad una data temperatura *T* della sorgente, la funzione $u(\nu, T)$ deve avere un massimo ad una frequenza ν_{max} , il cui valore si sposta verso frequenze più alte all'aumentare della temperatura in modo tale che ν_{max}/T è costante (legge di spostamento di Wien);

ii) ci si aspetta che la funzione $u(\nu, T)$ soddisfi questa proprietà di scala: $u(\nu, T) = \nu^3 f(\nu/T)$ dove f è una funzione universale (legge generale di Wien) e in particolare Wien proponeva una forma del tipo $u(\nu, T) \propto \nu^3 \exp[-\cot \nu/T]$; *iii)* la densità di energia integrata su tutte le frequenze è proporzionale alla quarta potenza della temperatura: $\int u(\nu, T) d\nu = \sigma T^4$, con σ costante (legge di Stefan-Boltzmann);

iv) per $\nu \to 0$, o $\lambda \to \infty$, la densità di energia dev'essere proporzionale alla temperatura T (da considerazioni euristiche di Kirkhoff e di Rayleigh sullo spettro a grandi lunghezze d'onda), in particolare $u(\nu, T) \propto \nu^2 T$;

2.2 Una formula empirica

Dopo una serie di lunghi e infruttuosi tentativi di spiegare il comportamento della radiazione di corpo nero sulla base delle leggi di conservazione (energia meccanica, primo principio della termodinamica) e delle leggi dell'elettromagnetismo classico, Planck si risolse ad utilizzare concetti presi dalla fisica statistica che stava elaborando Boltzmann in quegli stessi anni.

L'idea di base era quella di trattare l'energia del corpo nero come l'energia interna U di un sistema termodinamico fatto di oscillatori di frequenza ν , e di legare questa energia alla temperatura tramite relazioni termodinamiche, come quella che coinvolge l'entropia S:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \,. \tag{2.2}$$

Questa relazione viene direttamente dal primo principio per trasformazioni infinitesime, $\delta Q = dU + \delta W$, tramite la definizione di entropia $dS = \delta Q/T$. Si noti che qui non è necessario specificare quale sia la natura microscopica degli oscillatori (cariche elettriche che emettono radiazione oscillando, o campi elettromagnetici nella cavità, o altro), ci basta assumere che il corpo nero sia descrivibile come un insieme di oscillatori generici che occupano un volume costante e sono soggetti alle leggi della termodinamica². Assumiamo anche che oscillatori di frequenza diversa possano essere trattati come insiemi diversi e indipendenti.

Dunque, consideriamo un insieme di oscillatori di frequenza ν , con energia interna U. Viste le informazioni elencate nella sezione precedente, nel limite $\nu \to 0$ ci si aspetta che $U \propto T$, in modo che la (2.2) diventa

$$\frac{\partial S}{\partial U} \propto \frac{1}{U} ,$$
 (2.3)

da cui derivando ancora rispetto a U si ottiene

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \propto -\frac{1}{U^2} \,. \tag{2.4}$$

Nel limite opposto, $\nu \to \infty$, invece ci si aspetta che $U \propto \exp[-\cos t \nu/T]$, da cui segue che ln $U \propto -1/T$, e quindi

$$\frac{\partial S}{\partial U} \propto -\ln U , \qquad (2.5)$$

da cui derivando ancora rispetto a U si ottiene

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \propto -\frac{1}{U} \,. \tag{2.6}$$

La funzione più semplice che fornisce un'interpolazione tra i due limiti (2.4) e (2.6) è

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = -\frac{a}{U(b+U)} , \qquad (2.7)$$

con a e b da determinare³. Tale funzione ha andamento in 1/U o $1/U^2$ se il rapporto U/b tende a 0 o ∞ . Integrando rispetto a U, si ottiene

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{a}{b} \ln \frac{b+U}{U} , \qquad (2.8)$$

²Planck usava il termine *risonatori*, o *Resonatoren* nell'originale tedesco.

³Questo è un esempio delle libertà che ci prendiamo a riscrivere la storia a posteriori. Il fatto che la (2.7) rappresenti una interpolazione tra limiti noti, quello dato dall'espressione di Wien e quello a bassa frequenza di Rayleigh, non implica che Planck l'avesse introdotta con questa motivazione. In realtà Planck non usò il limite a bassa frequenza, ma si limitò a introdurre la (2.7) come semplice congettura, allo scopo di andare oltre l'espressione di Wien, che riteneva valida ad alta frequenza ma non in generale. In sostanza, basandosi anche su risultati classici per oscillatori immersi in un campo di radiazione, Planck operò per tentativi e alla fine scelse la forma che riteneva, testualmente, "di gran lunga la più semplice di tutte le espressioni che danno S come funzione logaritmica di U e che, inoltre, per piccoli valori di U si fondono nell'espressione di Wien". Il limite corretto a basse frequenze venne pubblicato in un articolo di Jeans solo nel 1905, anche se Rayleigh ne aveva già scritto in una sua nota del giugno 1900, prima che Planck introducesse la (2.7).

2.2. UNA FORMULA EMPIRICA

Ricordando la (2.2) possiamo scrivere

$$\frac{1}{T} = \frac{a}{b} \ln \frac{b+U}{U} , \qquad (2.9)$$

da cui, dopo semplici passaggi algebrici, si ottiene

$$U = \frac{b}{\exp[b/(aT)] - 1} .$$
 (2.10)

Ora assicuriamoci che questa funzione obbedisca alla legge di Wien, cioè la temperatura entri in questa funzione solo tramite il rapporto ν/T . Per fare questo, basta che il rapporto b/a sia proporzionale a ν tramite una costante moltiplicativa universale, indipendente da $\nu \in T$. Chiamiamo questa costante γ , allora

$$U = \frac{b}{\exp[\gamma\nu/T] - 1} . \tag{2.11}$$

Questo è il contributo all'energia interna del corpo nero ad una temperatura T dovuto agli oscillatori di frequenza ν . L'energia è una grandezza estensiva e quindi b deve essere proporzionale al numero di oscillatori. Se consideriamo il loro numero nell'unità di volume e nell'intervallo di frequenze unitario, la stessa funzione, a meno di un fattore moltiplicativo che può dipendere da ν , diventa la densità di energia $u(\nu, T)$:

$$u(\nu, t) = \frac{f(\nu)}{\exp[\gamma \nu/T] - 1} .$$
 (2.12)

Per fissare l'andamento della funzione $f(\nu)$ possiamo ricorrere all'espressione $u \propto \nu^2 T$ che deve valere nel limite $\nu \to 0$. In questo limite possiamo espandere al primo ordine l'esponenziale nell'espressione precedente per trovare

$$u(\nu \to 0, T) \simeq \frac{f(\nu)T}{\gamma \nu}$$
, (2.13)

che è compatibile con $u \propto \nu^2 T$ solo se $f(\nu)$ è proporzionale a ν^3 . Dunque possiamo scrivere l'espressione finale

$$u(\nu, T) = \frac{C\nu^3}{\exp[\gamma\nu/T] - 1} , \qquad (2.14)$$

dove $C \in \gamma$ non dipendono nè da ν nè da T e possono essere usati come fitting parameters per riprodurre i dati sperimentali per tutti i valori di ν tra i due limiti noti, e per qualsiasi temperatura T. Nell'ottobre del 1900, Planck diede questa formula (o meglio, la sua versione in termini della lunghezza d'onda λ) ai colleghi sperimentali Rubens e Kurlbaum, che nel giro di pochi giorni ne dimostrarono l'efficacia, almeno entro l'intervallo di frequenze a loro accessibile.



2.3 Il quanto di energia

Planck, come fisico teorico, poteva essere solo parzialmente soddisfatto dal successo della sua legge empirica. Si trattava infatti soltanto di una congettura sulla forma di una funzione, priva di un sottostante modello descrittivo della fisica del corpo nero. Una buona legge teorica, per essere predittiva, deve basarsi su principi fisici e non su dati empirici. Planck si mise subito alla ricerca delle leggi e dei modelli che potessero stare alla base dell'espressione di $u(\nu, T)$ appena trovata. Visto che quella l'aveva ottenuta ricorrendo ad un approccio termodinamico, si incamminò nella stessa direzione accettando gli strumenti della meccanica statistica sviluppati da Boltzmann. In particolare, volendo andare più in profondità, decise di usare anche l'espressione $S = k_B \ln \Omega$ che lega l'entropia alla probabilità termodinamica Ω , definita come il numero di stati microscopici ammessi da un sistema compatibilmente con un dato stato macroscopico.

L'idea è questa: consideriamo il corpo nero come una cavità contenente oscillatori armonici di diversa frequenza, ciascuno oscillante con una propria energia che può variare nel tempo. Come prima, non ci interessa la natura di questi oscillatori, ci basta che esistano in qualche forma e che obbediscano alle leggi della fisica classica, incluse quelle della meccanica statistica. Prendiamo gli oscillatori di una data frequenza ν e immaginiamo che siano N. Supponiamo che l'insieme degli oscillatori abbia un'energia $E = \sum_{i=1}^{N} E_i$, che possiamo scrivere come $E = N[(1/N) \sum_{i=1}^{N} E_i] = NU$ dove U è l'energia media per singolo oscillatore, che differisce dall'energia interna usuale di un sistema termodinamico solo per un fattore numerico N costante. Sia N che E siano fissati⁴.

Ora viene il punto chiave: vogliamo legare l'energia media degli oscillatori U alla temperatura T tramite l'entropia e vogliamo farlo utilizzando il con-

⁴In meccanica statistica questo corrisponde a lavorare con un *ensemble microcanonico*, ma è un dettaglio che qui non serve sapere.

teggio dei microstati. Si tratta di capire in quanti modi possiamo distribuire l'energia tra gli oscillatori all'equilibrio ad una certa temperatura T, fissata l'energia totale disponibile. Se trattiamo l'energia E come un continuo abbiamo difficoltà nell'operare il conteggio. Usiamo quindi un trucco che anche Boltzmann utilizzava per svolgere questo tipo di calcoli: discretizziamo l'energia, immaginando che possa assumere solo valori discreti. Introduciamo un quanto di energia ε in modo che l'energia totate E sia sempre scrivibile come un numero intero di questi elementi discreti: $E = P\varepsilon$, con P intero. Per una data E, quindi, si tratta di un problema di distribuzione di P quanti (indistinguibili) tra N oscillatori (distinguibili). È come prendere P palline identiche e distribuirle casualmente in N cassetti. Il numero di microstati, con P e Nassegnati, è

$$\Omega = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)! P!} .$$
(2.15)

Assumiamo che sia P che N siano molto maggiori di 1, in modo da usare l'approssimazione di Stirling $\ln x! \simeq x \ln x$ e calcoliamo l'entropia per oscillatore:

$$S = \frac{k_B}{N} \ln \Omega$$

= $\frac{k_B}{N} \ln \frac{(N+P-1)!}{(N-1)! P!}$
= $\frac{k_B}{N} [(N+P) \ln(N+P) - N \ln N - P \ln P]$
= $k_B \left\{ \left(1 + \frac{P}{N}\right) \ln \left[N \left(1 + \frac{P}{N}\right)\right] - \ln N - \frac{P}{N} \ln P \right\}.$ (2.16)

Ora ricordiamo che l'energia totale può essere scritta sia come NU che come $P\varepsilon$, e dunque $P/N = U/\varepsilon$, e possiamo scrivere

$$S = k_B \left\{ \left(1 + \frac{U}{\varepsilon} \right) \ln \left[N \left(1 + \frac{U}{\varepsilon} \right) \right] - \ln N - \frac{U}{\varepsilon} \ln \frac{NU}{\varepsilon} \right\}$$

$$= k_B \left[\left(1 + \frac{U}{\varepsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{U}{\varepsilon} \right) - \frac{U}{\varepsilon} \ln \frac{U}{\varepsilon} \right].$$
(2.17)

Fatto questo, possiamo legare l'energia e l'entropia tramite la temperatura, usando la solita relazione

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \,. \tag{2.18}$$

Il fatto che qui abbiamo energia e entropia per oscillatore non è un problema, dato che differiscono dalle usuali U e S estensive per lo stesso fattore moltiplicativo N. Dunque, derivando l'espressione precedente rispetto a U, si ottiene

$$\frac{1}{k_B T} = \frac{\partial}{\partial U} \left[\left(1 + \frac{U}{\varepsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{U}{\varepsilon} \right) - \frac{U}{\varepsilon} \ln \frac{U}{\varepsilon} \right] = \frac{1}{\varepsilon} \ln \frac{\varepsilon + U}{U} . \quad (2.19)$$

Esponenziando si ottiene

$$\exp[\varepsilon/(k_B T)] = \frac{\varepsilon + U}{U}$$
(2.20)

ovvero

$$U = \frac{\varepsilon}{\exp[\varepsilon/(k_B T)] - 1}.$$
(2.21)

Per fissare la dipendenza dalla frequenza ν usiamo la legge di Wien secondo la quale la temperatura deve entrare nell'energia solo tramite il rapporto ν/T . Dunque il quanto ε deve essere proporzionale a ν ,

$$\varepsilon = h\nu , \qquad (2.22)$$

essendo h una costante universale, che non può dipendere nè da ν nè da T. Quindi, la densità di energia del corpo nero $u(\nu, T)$, che differisce dall'energia media degli oscillatori appena calcolata al più per fattore moltiplicativo, funzione di ν , potrà essere scritta così:

$$u(\nu, T) \propto \frac{h\nu}{\exp[h\nu/(k_B T)] - 1}.$$
(2.23)

Abbiamo quindi riottenuto la stessa formula della sezione precedente, ma stavolta non come risultato di un tentativo di interpolazione, ma tramite un calcolo di meccanica statistica per un sistema di oscillatori. Questa espressione riproduce i dati sperimentali se la costante moltiplicativa è proporzionale a ν^2 . Nell'espressione che abbiamo appena trovato compare in modo naturale la costante di Boltzmann, come conseguenza del fatto che abbiamo usato l'espressione statistica di Boltzmann per l'entropia. In questo modo la nuova costante h, che può essere usata come parametro di fit al posto della costante γ usata nella sezione precedente, ha le dimensioni di energia per tempo e l'argomento dell'esponenziale ha la forma di un rapporto di due energie tipiche: l'energia termica k_BT e l'energia del quanto di radiazione $h\nu$.

Ricordiamoci come abbiamo introdotto il quanto di energia: lo abbiamo fatto alla maniera di Boltzmann per fare il conteggio esplicito dei microstati che contribuiscono alla probabilità termodinamica Ω . Ma Boltzmann usava questo tipo di discretizzazioni di grandezze continue solamente come artificio matematico per semplificarsi i calcoli; alla fine prendeva comunque il limite del continuo. Nel nostro caso, per ogni frequenza finita ν , il limite del continuo corrisponderebbe al limite $h \to 0$. Il punto chiave di tutta la faccenda è che, nel caso della radiazione di corpo nero, il limite $h \to 0$ non si può fare. Se lo si fa, si ottiene un'espressione di $u(\nu, T)$ che non riproduce i dati sperimentali. E per riprodurre i dati sperimentali il quanto di energia deve essere proporzionale a ν . Questo risultato era sorprendente e difficilmente accettabile dal punto di vista concettuale. Ma la formula funziona e il problema non poteva essere eluso.

Notiamo che fin qui non abbiamo fatto alcuna ipotesi sulla natura del quanto di energia. A posteriori possiamo dire che il campo elettromagnetico nella cavità può essere quantizzato in modo da essere trattato come un gas di quanti di luce, o fotoni, ma queste idee erano ben lungi dall'essere introdotte all'epoca in cui Planck derivò la sua legge e lui stesso non le avrebbe accettate volentieri. Per Planck il campo elettromagnetico era quello dato dalle equazioni di Maxwell in forma classica, la cui energia è una grandezza continua, e la discretizzazione era altrove, in qualche meccanismo ancora ignoto che governava lo scambio di energia tra le pareti e il campo nella cavità all'equilibrio.

2.4 La statistica di Boltzmann

Nel 1910 Hendrik Lorentz propose una derivazione alternativa della formula di Planck, basata sulla meccanica statistica elaborata da Boltzmann e Gibbs per sistemi all'equilibrio termico ad una temperatura assegnata. In sintesi, anziché considerare la distribuzione di P quanti di energia tra N oscillatori di una data frequenza, a energia totale fissata, la nuova idea consiste nel considerare gli oscillatori come gli elementi di un sistema termodinamico all'equilibrio con un termostato a temperatura T. A differenza di prima l'energia totale non è fissata, ma possiamo invece calcolare il valor medio dell'energia di ciascun oscillatore⁵; la ricetta consiste nell'individuare i valori possibili della sua energia E e associare a ciascuno la probabilità $\exp[-E/(k_BT)]$. Seguendo l'ipotesi di Planck, ad ogni oscillatore possiamo assegnare un numero intero di quanti, così che i valori di energia ammessi per l'oscillatore sono

$$E_n = nh\nu \tag{2.24}$$

con $n = 0, 1, 2, ..., \infty$. Il valor medio di E sarà la media pesata dei valori di E_n ciascuno preso con peso statistico $\exp[-E_n/(k_B T)]$:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp[-nh\nu/(k_B T)]}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp[-nh\nu/(k_B T)]} \,. \tag{2.25}$$

Per brevità di notazione introduciamo il simbolo $\beta = 1/(k_B T)$ e riscriviamo la relazione precedente così:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu \exp(-\beta nh\nu)}{\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta nh\nu)}.$$
(2.26)

 $^{^5\}mathrm{Nel}$ linguaggio della meccanica statistica questo equivale a calcolare le medie in un ensemble canonico.

Notiamo poi che questa espressione può anche essere scritta in questo modo:

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \left[\sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta nh\nu) \right]$$

= $-\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \left[\sum_{n=0}^{\infty} (\exp(-\beta h\nu))^n \right].$ (2.27)

Dato che $\exp(-\beta h\nu)$ è sempre minore di 1, la serie converge e si ottiene

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \frac{1}{1 - \exp(-\beta h\nu)}$$

$$= \frac{\partial}{\partial\beta} \ln [1 - \exp(-\beta h\nu)]$$

$$= \frac{h\nu \exp(-\beta h\nu)}{1 - \exp(-\beta h\nu)}$$

$$= \frac{h\nu}{\exp(\beta h\nu) - 1}.$$

$$(2.28)$$

In conclusione, ogni oscillatore contribuisce all'energia del sistema con un'energia media

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{\exp[h\nu/(k_B T)] - 1} \,. \tag{2.29}$$

Se contiamo il numero di oscillatori per unità di volume e nell'intervallo unitario di frequenza, e moltiplichiamo questo numero per l'energia media di ciascuno otteniamo la funzione $u(\nu, T)$:

$$u(\nu, T) \propto \frac{h\nu}{\exp[h\nu/(k_B T)] - 1}, \qquad (2.30)$$

dove la costante di proporzionalità è fissata, appunto, dal conteggio degli oscillatori. Abbiamo così ritrovato il risultato di Planck.

E se invece di prendere valori discreti di E, avessimo preso un continuo, come per oscillatori classici in cui l'energia è proporzionale al quadrato dell'ampiezza dell'oscillazione, cosa avremmo trovato? La risposta è semplice; basta sostituire le somme in (2.25) con integrali:

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^\infty dE \ E \exp[-E/(k_B T)]}{\int_0^\infty dE \ \exp[-E/(k_B T)]}, \qquad (2.31)$$

ovvero

$$\langle E \rangle = \frac{\int_0^\infty dE \ E \exp(-\beta E)}{\int_0^\infty dE \ \exp(-\beta E)}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln\left(\int_0^\infty dE \ \exp(-\beta E)\right)$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln\left(\frac{1}{\beta}\right)$$

$$= \frac{\partial}{\partial\beta} \ln\beta = \frac{1}{\beta},$$

$$(2.32)$$

e il risultato finale è

$$\langle E \rangle = k_B T \,. \tag{2.33}$$

Questo risultato non dovrebbe sorprenderci. Se andiamo a ripescare le nostre nozioni elementari di teoria cinetica dei gas, ad esempio, possiamo ricordarci l'esistenza di un principio di equipartizione che, nel caso di una oscillatore armonico unidimensionale dava proprio un'energia media pari a k_BT . In effetti, il principio di equipartizione è una diretta conseguenza della trattazione statistica di Boltzmann dei sistemi termodinamici. Assumendolo per vero fin dall'inizio avremmo potuto dire che la distribuzione spettrale della densità di energia di un sistema di oscillatori classici è uguale al numero di oscillatori nell'unità di volume e nell'intervallo unitario di frequenza moltiplicato per l'energia media di un oscillatore con quella frequenza. Nel caso classico, in cui gli oscillatori si trovano all'equilibrio a temperatura T, e l'energia è una grandezza continua, l'energia media è k_BT e non dipende da ν . Dunque

$$u(\nu, T) \propto k_B T \,. \tag{2.34}$$

Al contrario, se l'energia ammette solo valori discreti come in (2.24) la stessa quantità risulta essere quella predetta da Planck (2.30), con lo stesso fattore di proporzionalità davanti. Quest'ultima è in accordo con i dati sperimentali, mentre quella classica no.

Per determinare la costante di proporzionalità nell'espressione di $u(\nu, T)$ ci serve sapere quanti sono gli oscillatori nell'unità di volume e in un intervallo generico di frequenze $d\nu$. Ora si potrebbe fare un ragionamento complesso sulla visione di Planck e dei suoi contemporanei in merito alla natura di tali oscillatori, la qual cosa sarebbe interessante in sé, ma rischierebbe di portarci fuori strada. Qui sorvoliamo su questa faccenda e ci limitiamo ad assumere che il potere emissivo di un corpo nero sia una misura della distribuzione spettrale della densità di energia del campo elettromagnetico del corpo nero stesso, in equilibrio con le cariche nelle pareti; come questo equilibrio si realizzi in pratica non ci interessa in questo momento. Poi possiamo avvalerci del fatto che il campo è descritto dalle equazioni di Maxwell e considerare il corpo nero come una cavità in cui si propagano onde elettromagnetiche. Le equazioni che descrivono tali onde sono lineari e questo ci permette di individuare i modi normali di oscillazione e descrivere qualsiasi stato del campo elettromagnetico nella cavità come una sovrapposizione lineare di questi.

Supponiamo per semplicità che il corpo nero sia costituito da una cavità vuota di forma cubica di lato L. Dato che la funzione u è universale e non dipende dalla geometria della cavità, possiamo usare la geometria che più ci conviene. Possiamo anche scegliere pareti perfettamente conduttrici. In tal caso i modi normali del campo elettromagnetico, soluzioni delle equazioni di Maxwell nel vuoto corrispondenti alle onde stazionarie nella cavità, sono onde piane con vettore d'onda $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$, che si annullano ai bordi⁶. Questo impone che il numero d'onde k in ciascuna direzione sia un multiplo intero di π/L in modo che L contenga un numero intero di semi-lunghezze d'onda. Dunque $k_i = n_i \pi/L$ con i = x, y, z e $n_i = 1, 2, 3, \ldots$. Teniamo anche conto del fatto che per ogni terna di valori ammessi (k_x, k_y, k_z) il campo elettromagnetico ammette due polarizzazioni linearmente indipendenti. Quindi, nello spazio dei vettori d'onda \mathbf{k} , i modi normali sono punti disposti in un reticolo cubico, con due modi di polarizzazione diversa per ogni volumetto di lato π/L .

A questo punto possiamo introdurre la frequenza $\nu = c/\lambda = c|\mathbf{k}|/(2\pi)$ e contiamo quanti sono i modi normali che hanno frequenza minore di una frequenza ν assegnata. Questi sono tutti i modi che hanno $|\mathbf{k}| \leq 2\pi\nu/c$. Per contarli facciamo un'approssimazione che è più che ragionevole per situazioni tipiche in cui si misura la radiazione di corpo nero: supponiamo che le frequenze che ci interessano siano quelle per cui vale $\lambda \ll L$. Questo equivale a dire che $|\mathbf{k}|$ è molto maggiore della spaziatura π/L tra i modi normali nel reticolo che li rappresenta nello spazio \mathbf{k} . Dunque, per contare i modi normali basta dividere il volume occupato dai modi che soddisfano la relazione $|\mathbf{k}| \leq 2\pi\nu/c$ per il volume elementare $(\pi/L)^3$, e moltiplicare per 2. Il volume in questione è un ottavo di una sfera di raggio $2\pi\nu/c$. Dunque il numero che cerchiamo è

$$N(\nu) = 2 \times \frac{1}{8} \times \left[\frac{4}{3}\pi \left(2\pi\frac{\nu}{c}\right)^3\right] / (\pi/L)^3 = \frac{8\pi\nu^3 L^3}{3c^3}.$$
 (2.35)

Il numero di stati compresi tra $\nu \in \nu + d\nu$ sarà

$$dN(\nu) = \left(\frac{dN(\nu)}{d\nu}\right) d\nu = \frac{8\pi\nu^2 L^3}{c^3} \, d\nu \,, \tag{2.36}$$

⁶In realtà i campi elettromagnetici possono anche penetrare nel conduttore, ma solo entro uno strato di spessore pari alla lunghezza di penetrazione, che assumiamo essere molto più piccola della lunghezza d'onda dei modi normali rilevanti ai fini del calcolo, oltre che molto più piccola di L.

e il numero di modi normali nell'unità di intervallo di frequenze e nell'unità di volume della cavità, risulta essere

$$\frac{1}{L^3}\frac{dN(\nu)}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,,\tag{2.37}$$

che è l'espressione cercata.

2.5 Quanti ineludibili

Combinando i risultati della sezione precedente, possiamo concludere che la formula di Planck per la distribuzione spettrale della densità di energia del corpo nero è la seguente

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\exp[h\nu/(k_B T)] - 1}.$$
 (2.38)

Questa riproduce tutte le proprietà osservate. Ad esempio, la dipendenza da $\nu \in T$ è esprimibile come $\nu^3 f(\nu/T)$ come richiesto dalla legge di Wien; inoltre la curva ha un massimo che si sposta in modo che ν_{max}/T è costante. Nel limite di alta frequenza $(h\nu \gg k_B T)$, ha un andamento esponenziale $u(\nu, T) \propto \nu^3 \exp[-\cos t \nu/T]$, dove la costante è h/k_B . Nel limite opposto di frequenze basse $(h\nu \ll k_B T)$, espandendo il denominatore al primo ordine si trova

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T , \qquad (2.39)$$

che è della forma $\nu^2 T$ attesa in questo limite.

E interessante notare che quest'ultimo risultato è lo stesso che si ottiene prendendo il numero di modi normali calcolato nella sezione precedente e moltiplicandolo per l'energia media k_BT di ogni oscillatore classico. In effetti, l'espressione (2.39) è proprio la predizione classica per la radiazione di corpo nero, nota come legge di Rayleigh-Jeans, presentata nel 1905 e derivata utilizzando, tra l'altro, il principio di equipartizione. Notiamo che la legge di Rayleigh-Jeans dà una divergenza della densità di energia per frequenze alte (u tende a ∞ al crescere di ν). Tale predizione è del tutto inaccettabile, in quanto porterebbe a concludere che un qualsiasi corpo nero ad una qualsiasi temperatura T emette infinita energia in forma di radiazioni di alta frequenza; per rendere l'idea, i fisici la chiamano *catastrofe ultravioletta*. La legge di Planck (2.38) evita la catastrofe ultravioletta fornendo il corretto andamento di u a tutte le frequenze, e solo la parte a bassa frequenza (o grande lunghezza d'onda) della curva di Planck è approssimabile con la legge classica di Rayleigh-Jeans. La legge di Planck soddisfa anche la legge di Stefan-Boltzmann. Per convincersi basta svolgere l'integrale

$$\int_{0}^{\infty} d\nu \ u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \int_{0}^{\infty} d\nu \ \frac{\nu^3}{\exp[h\nu/(k_B T)] - 1}$$
(2.40)

cambiando variabile d'integrazione

$$\int_{0}^{\infty} d\nu \ u(\nu, T) = \frac{8\pi h}{c^3} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 \int_{0}^{\infty} dx \ \frac{x^3}{e^x - 1}$$
(2.41)

e sapendo che l'ultimo integrale a destra vale $\pi^4/15$, così che

$$\int_0^\infty d\nu \ u(\nu, T) = \left(\frac{8\pi^5 k_B^4}{15c^3 h^3}\right) T^4 = \sigma T^4 \,, \tag{2.42}$$

ed è quindi possibile esprimere la costante σ tramite le costanti universali c, $k_B \in h$.

A questo proposito notiamo che l'utilizzo della legge di Planck per riprodurre lo spettro della radiazione di corpo nero a diverse temperature permette di ricavare i valori delle costanti k_B e h. I valori riportati dallo stesso Planck nel 1901 erano $k_B = 1.346 \times 10^{-23}$ J K⁻¹ e $h = 6.55 \times 10^{-34}$ J s, molto vicini ai valori attualmente noti⁷:

$$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1} \tag{2.43}$$

е

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{Js}.$$
 (2.44)

Va sottolineato che la costante di Boltzmann k_B era già stata stimata in precedenza tramite misure della costante universale dei gas e del numero di Avogadro, ma la legge di Planck permetteva una stima migliore delle precedenti. La costante h invece è del tutto nuova. Come si vede il suo valore è molto piccolo nelle unità di misura standard e, di conseguenza, anche il quanto di energia $\varepsilon = h\nu$ è tipicamente piccolo. Ad esempio, se consideriamo una lampada a incandescenza che emette luce visibile con una potenza di 100 W ad una lunghezza d'onda di qualche centinaio di nanometri, diciamo 600 per esempio, allora la frequenza $\nu = c/\lambda$ è dell'ordine di 5 × 10¹⁴ Hz, a cui corrisponde un quanto di energia $h\nu \simeq 3 \times 10^{-19}$ J che è effettivamente un'energia molto piccola. La lampada emette un numero di quanti di energia dell'ordine di 10^{20} in un solo secondo e i nostri occhi percepiscono un flusso di luce continuo, non essendo in grado di cogliere gli effetti della discretizzazione indotta dai quanti. Tuttavia, benchè piccolo, il quanto di Planck è cruciale per spiegare la radiazione di corpo nero e, almeno in quel caso, non c'è verso di trascurarlo: h ha un valore finito e il quanto di energia è ineludibile.

⁷A partire dal 20 maggio 2019, alle costanti k_B e *h* vengono assegnati valori convenzionali, esatti, che vengono utilizzati nella definizione delle unità di misura del Sistema Internazionale.

2.6 Effetto fotoelettrico

Come abbiamo già detto in precedenza, Planck non aveva idee chiare su cosa fossero gli oscillatori in gioco nella sua descrizione della radiazione di corpo nero e si dedicò a lungo a cercare possibili interpretazioni del quanto di energia in termini di meccanismi di emissione e assorbimento della radiazione da parte delle cariche nelle pareti della cavità. Ma la vera svolta nella comprensione dei quanti di energia venne da Einstein, con la sua spiegazione dell'effetto fotoelettrico e, successivamente, con la sua teoria per l'emissione e l'assorbimento della radiazione elettromagnetica da parte degli atomi.

L'effetto fotoelettrico consiste in questo: se prendiamo una superficie di un metallo, pulita, inserita in una camera sotto vuoto, e la illuminiamo con radiazione elettromagnetica, tale superficie emette elettroni. L'emissione degli elettroni è istantanea ed avviene solo se la frequenza della radiazione è sufficientemente alta, sopra una certa soglia che dipende dal tipo di metallo (tipicamente nel visibile per metalli alcalini e nell'ultravioletto per altri metalli). La quantità di elettroni emessi è proporzionale all'intensità della radiazione, ma l'energia di ciascun elettrone non dipende dall'intensità ma bensì dalla frequenza della radiazione.

Prime indicazioni sperimentali di questo effetto, anche se parziali e di non facile interpretazione, erano state ottenute da Philipp Lenard nel 1902. Al quel tempo si sapeva già che i raggi catodici erano fasci di elettroni e che gli elettroni potevano essere estratti da un metallo per effetto termico (più precisamente, effetto termoionico): per uscire dal metallo gli elettroni devono possedere abbastanza energia da superare la barriera di potenziale che li lega al materiale e questa energia può essere fornita loro tramite agitazione termica. La barriera di potenziale è anche detta *lavoro di estrazione* e dipende dalla natura del materiale. Un catodo metallico riscaldato, quindi, può fungere da sorgente di raggi catodici. Nell'effetto fotoelettrico invece, l'energia viene fornita dalla radiazione elettromagnetica incidente.

L'energia che un elettrone acquista dalla radiazione può essere misurata in questo modo. Supponiamo che ciascun elettrone esca con un'energia cinetica E dalla superficie illuminata, dopo aver compiuto un lavoro di estrazione W; ad una certa distanza disponiamo un elemento (un anodo) che si trova ad una differenza di potenziale V, variabile a piacere, rispetto alla superficie illuminata. Se V è positivo, gli elettroni vengono accelerati verso l'anodo e si potrà misurare una corrente elettrica di intensità I, proporzionale al numero di elettroni emessi nell'unità di tempo. Se invece V è negativo, gli elettroni verranno frenati e la corrente diminuisce o si interrompe del tutto. Il caso critico, per il quale si ha annullamento della corrente, è quello per cui l'energia cinetica iniziale E dell'elettrone è esattamente uguale alla barriera di potenziale $e|V_0|$ tra i due elettrodi, dove e è la carica dell'elettrone in modulo. Per energie inferiori a $e|V_0|$ nessun elettrone riesce a raggiungere l'altro elettrodo del circuito e la corrente è nulla. Una misura dell'intensità di corrente I al variare di V, dunque, fornisce il valore di E.

Le prime osservazioni dell'effetto fotoelettrico erano in sorprendente contrasto con ogni aspettativa. Infatti, se la radiazione elettromagnetica è fatta di onde, la cui energia dipende al quadrato dell'ampiezza, e se l'accoppiamento tra queste onde e gli elettroni del metallo segue le leggi classiche per le cariche elettriche in accelerazione, allora ci si aspetta che: i) l'emissione avvenga per qualsiasi frequenza, purché l'intensità dell'onda sia sufficientemente grande; ii) l'energia dell'elettrone emesso dipenda dall'intensità della radiazione e non dalla sua frequenza; iii) l'emissione non sia istantanea.

In un articolo del 1905, Einstein propose un'interpretazione euristica della radiazione elettromagnetica. L'articolo verteva essenzialmente sulla radiazione di corpo nero, facendo riferimento ai lavori di Wien e Planck. Usando argomenti termodinamici e statistici Einstein mostrò che l'entropia della radiazione elettromagnetica in una cavità varia con il volume della cavità allo stesso modo dell'entropia di un gas ideale di particelle aventi energia $h\nu$ e quindi, in senso termodinamico, la radiazione di corpo nero si comporta "come se fosse" un insieme di quanti di luce indipendenti⁸. Solo verso la fine dell'articolo, in due paginette, Einstein cita l'effetto fotoelettrico (ovvero, la produzione di raggi catodici da illuminazione di solidi), come possibile applicazione dei suoi argomenti euristici. In particolare, se la radiazione si comportasse come un insieme di quanti di luce elementari, allora l'emissione di elettroni dalla superficie potrebbe essere vista come la collisione inelastica di singoli quanti con singoli elettroni. In ogni collisione l'energia $h\nu$ del quanto può essere trasferita all'elettrone che, se si trova vicino alla superficie e nelle giuste condizioni, la può convertire in parte in lavoro di estrazione, W, e in parte in energia cinetica, E, secondo la relazione

$$h\nu = E + W \tag{2.45}$$

e dunque $E = h\nu - W$. Ora ricordiamo che E è legato al valore critico V_0 della differenza di potenziale tra gli elettrodi dalla relazione $E = e|V_0|$. Allora ne segue che

$$|V_0| = \frac{h}{e}\nu - \frac{W}{e} . (2.46)$$

⁸La storia è un pochino più complicata. Nel lavoro del 1905 Einstein si basa sulla legge di Wien per il corpo nero, non quella di Planck, che cita solo di striscio, e inoltre non usa la costante h esplicitamente. Ma la sostanza non cambia. Lo stesso Einstein stabilirà meglio il legame tra le sue predizioni e la legge di Planck negli anni successivi, studiando le leggi statistiche per le fluttuazioni dei campi e fornendo un modello per l'emissione e l'assorbimento di radiazione in sistemi che ammettono due livelli di energia. Di questi problemi e delle loro soluzioni non si parla in questi appunti per esigenze di sintesi.

Quindi l'energia dell'elettrone emesso dipende linearmente dalla frequenza e non dipende dall'intensità della radiazione. Il coefficiente angolare è una costante universale che non dipende dal materiale, e il valore critico della frequenza al di sotto della quale non si ha emissione è W/h e dipende dal materiale. Inoltre, le collisioni possono essere viste come processi istantanei.

Nel 1905, con i pochi dati a disposizione, Einstein doveva necessariamente limitarsi ad affermazioni vaghe sulla bontà del modello, del tipo - as far as I can see, our ideas are not in contradiction to the properties of the photoelectric action observed by Mr. Lenard -, ma misure successive (Millikan, 1914) confermarono in pieno le sue predizioni, e per questo venne insignito del Nobel nel 1921.

2.7 Calore specifico dei solidi

Uno dei problemi aperti della fisica a cavallo tra '800 e '900 era quello delle anomalie dei calori specifici dei gas di molecole poliatomiche e delle sostanze solide. La questione riguardava la validità dei modelli atomistici nella descrizione della materia e, più in particolare, l'applicabilità delle trattazioni statistiche di Maxwell e di Boltzmann per i sistemi a molte particelle governati dalla meccanica newtoniana. L'applicazione diretta del teorema di equipartizione, ad esempio, nel calcolo dell'energia interna di un sistema termodinamico in funzione della sua temperatura, portava a risultati semplici per i calori specifici che, però, non erano sempre in accordo con i dati sperimentali, in particolare nelle misure effettuate a temperature basse. Un caso emblematico è quello della dipendenza dalla temperatura del calore specifico di un solido mono-cristallino, per il quale la trattazione statistica è particolarmente semplice, ma la predizione risulta in accordo con le misure solo in alcuni casi e comunque solo a temperature alte. Anche in questo caso, il *quanto* di energia offrirà la soluzione del problema. Vediamo come.

2.7.1 Modello classico di Dulong-Petit

Partiamo da un solido ideale rappresentato da un reticolo cristallino in cui mettiamo un atomo per sito reticolare. Le forze che agiscono tra gli atomi sono conservative e ciascun atomo ha un'energia potenziale che dipende dalla sua posizione. Il sito reticolare è un minimo di energia potenziale. Quando il solido si trova all'equilibrio ad una temperatura T, gli atomi si muovono compiendo oscillazioni attorno alle rispettive posizioni di equilibrio. Se le oscillazioni sono piccole, possiamo sviluppare l'energia potenziale in serie di potenze fino al termine quadratico, ottenendo così un potenziale armonico di frequenza ν_0 . Supponiamo che gli atomi siano N. Dato che il solido è tridimensionale, ogni oscillazione generica può essere scritta come combinazione lineare di tre oscillazioni nelle tre diverse direzioni ortogonali $x, y \in z$. Dunque si hanno 3N oscillatori unidimensionali.

Facciamo l'ipotesi che gli atomi oscillino indipendentemente gli uni dagli altri e, quindi, trattiamo il solido come un sistema di 3N oscillatori indipendenti unidimensionali, che obbediscono alle leggi della meccanica classica. Inoltre assumiamo che si possa calcolare l'energia media di ogni oscillatore usando la meccanica statistica di Boltzmann; questa dice che, se il sistema di oscillatori è in contatto termico con un termostato a temperatura T, allora la probabilità che l'energia di un oscillatore assuma un valore generico E vale $\exp[-E/(k_B T)]$. Usando tale probabilità nel calcolo della media e avvalendosi del fatto che Eè una grandezza continua tra $0 \in \infty$, si ottiene l'energia media

$$\langle E \rangle = k_B T \,. \tag{2.47}$$

Questo risultato equivale ad assumere valido il principio di equipartizione classico.

Fatte queste ipotesi, l'energia interna del solido sarà

$$U = 3N\langle E \rangle = 3Nk_BT = 3nN_Ak_BT = 3nRT \tag{2.48}$$

dove abbiamo scritto il numero di atomi come il prodotto del numero di moli, n, per il numero di Avogadro N_A e abbiamo ricordato che la costante di Boltzmann è definita come la costante universale dei gas R divisa per il numero di Avogadro. Nel nostro modello di oscillatori armonici il volume non cambia con T (stiamo trascurando effetti di dilatazione termica del solido) e il calore specifico molare può essere calcolato derivando U rispetto a T:

$$c = \frac{1}{n}\frac{dU}{dT} = 3R. \qquad (2.49)$$

Questo risultato è noto come legge di Dulong-Petit.

La legge di Dulong-Petit predice un calore specifico indipendente dalla temperatura e dalla natura del solido. Gli esperimenti mostrano che il calore specifico dei solidi dipende dalla temperatura. A temperatura ambiente molti solidi hanno calore specifico prossimo a 3R, ma altri solidi hanno valori significativamente più bassi. Ma l'osservazione sperimentale più importante è che il calore specifico tende a zero quando T tende a zero. La transizione tra il regime di alte temperature, dove c è dell'ordine di 3R, e il regime di basse temperature, dove c tende a zero, avviene in un intervallo di temperature che varia da solido. La legge di Dulong-Petit non fornisce alcuna spiegazione a tale fenomeno.

2.7.2 Modello di Einstein

Dopo aver introdotto nel 1905 il suo punto di vista euristico sulla natura della radiazione elettromagnetica, basato sul concetto di quanto di radiazione, e averlo applicato all'effetto fotoelettrico, nel 1907 Einstein ipotizzò che la stessa discretizzazione dell'energia potesse entrare in gioco anche nel caso di oscillatori costituiti da particelle materiali. Il caso di un solido cristallino in cui gli atomi eseguono moti armonici di piccola ampiezza a causa dell'agitazione termica, poteva offrire in tal senso un utile banco di prova dell'idea.

Dunque, come prima, ipotizziamo che il solido sia rappresentato da 3N oscillatori indipendenti. Stavolta, a differenza del modello classico precedente, e in analogia a quanto fatto da Planck per il corpo nero, assumiamo che l'energia di ciascun oscillatore possa assumere solo i valori discreti $E_{\eta} = \eta h \nu_0$, con $\eta = 0, 1, 2, \ldots$, dove ν_0 è la frequenza di vibrazione, che assumiamo essere la stessa per tutti. Il calcolo dell'energia media per oscillatore, in un sistema a contatto con un termostato a temperatura T, può essere svolto allo stesso modo del corpo nero, come media pesata dei valori di energia, usando i pesi statistici di Boltzmann⁹. Il calcolo è lo stesso che per Dulong-Petit, ma stavolta si hanno somme su valori discreti al posto di integrali in una variabile continua. Il risultato sarà identico a quello del corpo nero, dato che nel calcolo della media la diversa natura fisica degli oscillatori non entra:

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu_0}{\exp[h\nu_0/(k_B T)] - 1} \,. \tag{2.50}$$

Dunque l'energia interna vale

$$U = 3N\langle E \rangle = \frac{3nN_Ah\nu_0}{\exp[h\nu_0/(k_BT)] - 1} = \frac{3nRh\nu_0/k_B}{\exp[h\nu_0/(k_BT)] - 1}$$
(2.51)

da cui segue il calore specifico:

$$c = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = 3R \left(\frac{h\nu_0}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp[h\nu_0/(k_B T)]}{\left(\exp[h\nu_0/(k_B T)] - 1\right)^2}.$$
 (2.52)

Notiamo anche che l'energia interna e il calore specifico possono essere scritti in questo modo

$$U = 3nRT \frac{x}{\exp(x) - 1}; \quad c = 3R \frac{x^2 \exp(x)}{[\exp(x) - 1]^2}$$
(2.53)

dove $x = h\nu_0/(k_BT)$. Espressi in questa forma, mostrano chiaramente che il limite classico coincide con il limite $x \to 0$, ovvero $k_BT \gg h\nu_0$, dove si può

 $^{^9 {\}rm Qui}$ ho usato η al posto di
 n per l'indice dell'energia per non confonder
lo con il numero di moli.

approssimare $\exp(x) \simeq 1 + x$ e si riottiene la legge di Dulong-Petit. Dunque il calore specifico del modello di Einstein riproduce la predizione classica per alte temperature. Nel limite opposto, ovvero per $k_BT \ll h\nu_0$, si ottiene

$$c \to 3R \left(\frac{h\nu_0}{k_B T}\right)^2 \exp[-h\nu_0/(k_B T)],$$
 (2.54)

e si vede che il calore specifico tende a zero esponenzialmente per $T \rightarrow 0$. La transizione tra i due regimi è fissata dal parametro ν_0 , che dipende dalla natura del solido, o, equivalentemente, dalla temperatura di Einstein $T_E = h\nu_0/k_B$.

Il modello di Einstein riproduce piuttosto bene le curve sperimentali, una volta usato ν_0 come parametro libero. Il merito del modello sta nell'assegnare una causa, sebbene ancora ipotetica e non supportata da una teoria compiuta, al comportamento anomalo del calore specifico a basse temperature. Tale causa viene individuata nella quantizzazione dell'energia delle vibrazioni atomiche nel reticolo. La grande novità concettuale introdotta da Einstein fu quella di esportare il quanto di energia dal contesto della radiazione elettromagnetica a quello del moto di particelle materiali evidenziando che, se c'era un problema con l'elettromagnetismo di Maxwell, c'era un problema analogo anche con la meccanica Newtoniana, e la soluzione del problema era dello stesso tipo.

Un punto debole del modello di Einstein è che l'andamento del calore specifico a basse temperature osservato negli esperimenti non è esponenziale, ma cresce come T^3 . Una spiegazione di questo comportamento è data dal modello introdotto nel 1912 da Debye.

2.7.3 Modello di Debye

Continuiamo a considerare il solido come un reticolo di oscillatori armonici e, come fece Einstein, ipotizziamo che la loro energia sia distribuita in quanti discreti. Concentriamoci sul comportamento a bassa temperatura. In tal caso ci aspettiamo che ciascun atomo compia oscillazioni di piccola ampiezza e di bassa energia. Possiamo ragionevolmente porci il problema se, in queste condizioni, gli atomi in siti reticolari diversi possano effettivamente comportarsi come oscillatori indipendenti. Se immaginiamo il sistema come un insieme di masse collegate da molle, ci viene naturale pensare che i modi di oscillazione di bassa energia siano in realtà dei moti collettivi analoghi ai modi normali di vibrazione di una catena di oscillatori accoppiati. A bassa energia, al sistema conviene fare in modo che l'oscillazione in siti vicini sia il più possibile in fase. Un solido, in tal senso, si comporterà come un mezzo elastico in cui una generica deformazione locale potrà essere descritta da una combinazione lineare dei modi normali di vibrazione del sistema. La velocità di propagazione di tali modi è la velocità di propagazione del suono v; la pulsazione $\omega = 2\pi\nu$ e il vettore d'onda $q = 2\pi/\lambda$ dell'onda sonora sono legati dalla relazione $\omega = vq$. In un solido, tra l'altro, possono propagarsi sia onde longitudinali, con velocità v_L , che trasversali, con velocità v_T , questi ultimi con due polarizzazioni indipendenti. I modi normali di vibrazione del solido, inteso come un mezzo elastico continuo, sono l'analogo dei modi normali di oscillazioni del campo elettromagnetico in una cavità, a meno della diversa velocità di propagazione e del fatto che il campo elettromagnetico non ammette modi longitudinali.

Dato questo modello, supponiamo ora di voler contare quanti sono i modi normali di oscillazione in un intervallo di frequenza compreso tra $\nu \in \nu + d\nu$ e nell'unità di volume. Lo possiamo fare esattamente come avevamo fatto nel caso del corpo nero. Prendiamo un solido cubico di lato L e imponiamo che L sia un numero intero di semi-lunghezze d'onda. Sapendo che la lunghezza d'onda e la frequenza sono legate da $\lambda = v/\nu$, questo equivale a prendere valori discreti del vettore d'onda, i cui punti stanno in un reticolo cubico nello spazio (q_x, q_y, q_z) . Contiamo il numero $N(\nu)$ di modi che hanno frequenza minore o uguale a ν assumendo che $L \gg \lambda$. Tutto il calcolo si ripete come per il corpo nero. In quel caso avevamo trovato che

$$\frac{1}{L^3}\frac{dN(\nu)}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3}\,,\tag{2.55}$$

dove avevamo incluso anche il fattore 2 dovuto alle due polarizzazioni della radiazione. Qui nulla cambia per le onde elastiche trasverse, eccetto il valore della velocità,

$$\frac{1}{L^3}\frac{dN_T(\nu)}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{v_T^3}\,,\tag{2.56}$$

mentre per le onde longitudinali si troverà:

$$\frac{1}{L^3} \frac{dN_L(\nu)}{d\nu} = \frac{4\pi\nu^2}{v_L^3} \,, \tag{2.57}$$

e combinando i due risultati potremo scrivere infine

$$\frac{1}{V}\frac{dN(\nu)}{d\nu} = 4\pi\nu^2 \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3}\right), \qquad (2.58)$$

essendo V il volume del solido.

Una differenza sostanziale rispetto al corpo nero sta nel fatto che in quel caso i gradi di libertà del sistema erano infiniti, non essendoci limiti alla creazione di quanti di radiazione di qualsiasi frequenza nella cavità, mentre nel caso di un solido composto da N atomi, il numero di gradi di libertà è 3N ed è finito. Il numero di modi normali che rappresentano il sistema è dunque 3N e ciò equivale a porre un vincolo sulle frequenze ammesse, che non devono superare una frequenza massima $\nu_{\rm max}$ tale che

$$3N = \int_0^{\nu_{\max}} d\nu \frac{dN(\nu)}{d\nu} = \int_0^{\nu_{\max}} d\nu \ 4\pi V \nu^2 \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3}\right). \tag{2.59}$$

La frequenza massima è quindi

$$\nu_{\max} = \left[\frac{9N}{4\pi V} \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3}\right)^{-1}\right]^{1/3} .$$
 (2.60)

A questo punto possiamo calcolare l'energia interna. Basta assegnare ad ogni oscillatore la sua energia media e sommare su tutti gli oscillatori. Se l'energia media la calcoliamo usando i quanti di energia come nel modello di Einstein, il calcolo di U diventa

$$U = \int_0^{\nu_{\text{max}}} d\nu \ 4\pi V \nu^2 \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3}\right) \frac{h\nu}{\exp[h\nu/(k_B T)] - 1}$$
(2.61)

da cui

$$U = 4\pi V \left(\frac{1}{v_L^3} + \frac{2}{v_T^3}\right) \frac{k_B^4 T^4}{h^3} \int_0^{\frac{h\nu_{\max}}{k_B T}} dx \ \frac{x^3}{\exp(x) - 1}$$
(2.62)

e ricordando l'espressione precedentemente calcolata di $\nu_{\rm max},$ possiamo scrivere

$$U = \left[\frac{9Nk_B^4}{h^3\nu_{\max}^3} \int_0^{\frac{h\nu_{\max}}{k_BT}} dx \; \frac{x^3}{\exp(x) - 1}\right] T^4 \tag{2.63}$$

Conviene anche introdurre un nuovo parametro che ha le dimensioni di una temperatura,

$$\Theta = h\nu_{\rm max}/k_B \tag{2.64}$$

chiamata temperatura di Debye, che dipende dalla natura del solido. Allora

$$U = 3nR \left[\frac{3}{\Theta^3} \int_0^{\frac{\Theta}{T}} dx \; \frac{x^3}{\exp(x) - 1} \right] T^4 \,. \tag{2.65}$$

Il risultato ha la forma $U = f(T)T^4$ dove T entra nella funzione f(T) solamente tramite l'estremo superiore dell'integrale. L'integrando è una funzione a campana, che si annulla come x^2 per $x \to 0$ e si annulla esponenzialmente per $x \to \infty$. Quindi, se prendiamo il limite di bassa temperatura, $T \ll \Theta$, l'estremo superiore dell'integrale tende all'infinito e l'integrale converge ad un valore numerico indipendente da T. Ne segue, che per T basse l'energia interna è proporzionale a T^4 e, quindi, il calore specifico è proporzionale a T^3 in accordo con i dati sperimentali. Nel limite opposto, di alta temperatura, $T \gg \Theta$, il limite superiore dell'integrale viene a trovarsi nella regione di piccoli x, dove l'integrando cresce come x^2 e l'integrale fornisce il valore $(1/3)\Theta^3/T^3$, da cui U = 3nRT e c = 3R come nel modello classico di Dulong-Petit.

Il modello di Debye riproduce i limiti corretti di bassa e alta temperatura per un'ampia classe di sostanze solide e fornisce un'accurata predizione del calore specifico a tutte le temperature al costo di introdurre un solo parametro fenomenologico Θ , che dipende dalla natura di ciascuna sostanza. Il modello di Debye e quello di Einstein danno risultati indistinguibili a temperature medio-alte, dato che queste coinvolgono oscillatori di alta frequenza e corta lunghezza d'onda, per i quali è ragionevole fare l'approssimazione di oscillatori indipendenti. La natura collettiva degli osservatori è invece cruciale a bassa temperatura, dove sono coinvolte oscillazioni di bassa frequenza e grande lunghezza d'onda.

A parte la diversa modalità di rappresentare e contare gli oscillatori, il modello di Debye non modifica l'ipotesi cruciale, cioè l'introduzione dei *quanti* di energia nella trattazione del moto di particelle materiali. Al di là del successo predittivo del modello, questa ipotesi rimarrà ingiustificata fino alla successiva formulazione della meccanica quantistica. A posteriori, la meccanica quantistica giustificherà, sulla base di nuovi principi fisici, la trattazione della radiazione elettromagnetica come un gas di *quanti* di luce (fotoni), come esito della quantizzazione della teoria di Maxwell del campo elettromagnetico. Allo stesso modo la teoria quantistica dei solidi, giustificherà la trattazione delle vibrazioni di un cristallo come un gas di *quanti* di suono (fononi).

Capitolo 3

L'atomo di Bohr

3.1 Antefatti

Qui descriveremo in sintesi il modello dell'atomo di idrogeno che Bohr elaborò tra il 1912 e il 1913. Lo sviluppo del modello, a partire dalle prime discussioni con Rutherford e i suoi collaboratori nella primavera del 1912, i primi abbozzi di idee sulla stabilità degli atomi e l'intuizione di usare il quanto di Planck, fino alla pubblicazione del lavoro completo, sarebbe interessante da raccontare, ma questo non è un corso di storia della fisica. Si può ben immaginare che la strada per arrivare ad un modello compiuto possa essere stata tortuosa, ma qui ci concentriamo sull'esito finale, visto a posteriori.

Però, prima di esporre il modello di Bohr, conviene fare il punto su ciò che si sapeva all'epoca riguardo agli atomi. Il fatto che la materia fosse costituita da atomi, come suggerito dai chimici e da alcune correnti filosofiche anche antiche, fu accettato dai fisici in modo incontrovertibile solo dopo che Jean Baptiste Perrin nel 1908 confermò sperimentalmente le predizioni teoriche di Einstein sul moto browniano¹. Si sapeva che gli atomi avevano una dimensione dell'ordine di 10^{-10} m e che dovevano contenere un certo numero di elettroni e di cariche positive. Gli elettroni erano le particelle che costituivano i raggi catodici (Plücker 1858, Hittorf 1869, Thomson 1894); erano qualche migliaio di volte più leggeri degli atomi e potevano essere considerati come particelle puntiformi. Gli atomi a cui venivano strappati uno o più elettroni erano gli ioni che costituivano i cosiddetti raggi canale (Goldstein 1886). Elettroni si trovavano anche nei raggi emessi da sorgenti radioattive (Becquerel 1896, Curie 1898, Rutherford e Soddy 1900), in particolare quando si aveva emissione di

¹Il moto browniano consiste nel moto persistente ed erratico di piccole particelle (pollini, polvere e simili) sospese sulla superficie di un liquido. Fu osservato per la prima volta dal botanico Robert Brown agli inizi dell'800. Albert Einstein ne diede una spiegazione nel 1905 in termini di collisioni con le molecole del fluido, fornendo una predizione quantitativa per la distribuzione statistica degli spostamenti delle particelle nel tempo.

raggi β , mentre i raggi γ erano radiazione elettromagnetica di alta frequenza e i raggi α erano atomi di elio completamente ionizzati. L'impatto di un fascio di elettroni su una superficie di un solido poteva dare luogo a raggi X (Röntgen 1895) che, come i γ , erano radiazione elettromagnetica ma di frequenza inferiore, oppure dare luogo alla diffusione degli elettroni stessi (Lenard 1903).

In questo contesto di osservazioni sperimentali si erano anche sviluppati i primi modelli di atomo, come quello famoso a "panettone" (*plum pudding model*) proposto da J.J.Thomson nel 1904, e alcuni modelli ispirati da analogie gravitazionali, come il modello ad anelli di Saturno proposto da H.Nagaoka nel 1904 e dal complesso modello simil-planetario di proposto da J.W.Nicholson nel 1911.



Proprio Nicholson fu il primo a porsi il problema di quale potesse essere la relazione tra la struttura interna degli atomi e le osservazioni sperimentali degli spettri a righe. Era noto da lungo tempo infatti che, se si mette un elemento chimico in condizioni di emettere luce, l'emissione non avviene a tutte le frequenze ma solo in intervalli molto stretti di frequenza (righe spettrali). Per un dato elemento, le stesse righe spettrali si trovano anche nello spettro di assorbimento, ottenuto illuminando la sostanza e misurando la luce trasmessa. Ogni elemento manifesta un proprio caratteristico insieme di righe; emissione ed assorbimento avvengono solo a quelle frequenze, o lunghezze d'onda. Le molecole hanno spettri con insiemi di righe più densi e complessi. Lo spettro più semplice invece è quello dell'atomo di idrogeno². Nella regione del visibile le righe dell'idrogeno formano una sequenza peculiare, nota già da decenni e che l'insegnante svizzero Johann J. Balmer aveva tradotto in un'elegante formula empirica per le lunghezze d'onda dello spettro:

$$\lambda = A \frac{n^2}{n^2 - 4}$$
; $n = 3, 4, 5, \dots$ (3.1)

con $A = 3647 \times 10^{-10}$ m. Ai tempi di Bohr questa formula, nota come serie di Balmer, era scritta in molti libri di fisica (la figura sopra mostra le righe di Balmer com'erano riprodotte nel testo di C.Christiansen che Bohr usava da

 $^{^{2}}$ Attenzione che qui si tratta di singoli atomi di idrogeno, non delle molecole biatomiche H₂. Per osservare lo spettro degli atomi a partire da un gas di idrogeno occorre prima dissociare le molecole.

3.2. DIFFUSIONE DI RUTHERFORD

studente). Misure al di fuori dello spettro visibile mostravano che l'idrogeno emetteva anche in altre righe, nell'ultravioletto e nell'infrarosso, che assieme a quelle di Balmer potevano essere sintetizzate in un'unica formula più generale nota come principio di combinazione di Ritz (o di Rydberg-Ritz, 1908):

$$\frac{1}{\lambda_{mn}} = \frac{\nu_{mn}}{c} = R\left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2}\right) \; ; \; \text{con } n > m > 0 \; \text{ interi} \,. \tag{3.2}$$

Si vede facilmente che la serie di Balmer coincide con il caso m = 2 e $n = 3, 4, \ldots$; invece la serie con m = 1 e $n = 2, 3, \ldots$ è nota come serie di Lyman ed è quella a frequenze più alte. La serie con m = 3 e $n = 4, 5, \ldots$ è nota come serie di Paschen e si trova principalmente nell'infrarosso. Nel lontano infrarosso poi si trovano le serie di Brackett, di Pfund, eccetera. La costante R si chiama costante di Rydberg e vale circa $R = 1.097 \times 10^5$ cm⁻¹. Le righe di ogni serie si addensano per $n \to \infty$ verso il valore R/m^2 . La formula di Rydberg-Ritz è puramente empirica. La sua semplicità, combinata con il suo successo, fanno intuire che nasconda qualche principio fisico più profondo, ma all'epoca non esisteva alcuna spiegazione a riguardo.

Nicholson, dicevo, nel tentativo di dare una spiegazione sia delle dimensioni degli atomi che delle linee spettrale, nel 1912 pensò di ricorrere alla regola di quantizzazione di Planck, ma con una generalizzazione interessante. Invece di quantizzare l'energia alla maniera di Planck, $\varepsilon = h\nu$, egli trovò che era più conveniente, dal punto di vista del suo modello, quantizzare il momento angolare degli elettroni nella forma $L = nh/(2\pi)$ con $n = 1, 2, 3, \ldots$ Come vedremo più avanti, Bohr arrivò alla stessa conclusione in modo indipendente, sulla base di un modello molto diverso, più efficace e di successo di quello di Nicholson. Tra l'altro, nel periodo speso a Manchester con Rutherford nella primavera del 1912, Bohr non pensava minimamente agli spettri a righe ed era concentrato piuttosto sul problema della stabilità degli atomi. All'epoca nel laboratorio di Rutherford venivano effettuati esperimenti di diffusione di particelle α da lamine di oro, e altri materiali. Da questi esperimenti si deduceva il fatto che la massa dell'atomo e tutta la sua carica positiva dovessero essere concentrate in una regione interna all'atomo, di dimensioni molto piccole, ordini di grandezza più piccole di quelle dell'atomo stesso. Rutherford arrivò a queste conclusioni nel 1911 usando un semplice modello classico di diffusione di particelle cariche puntiformi, che ora descriviamo più in dettaglio.

3.2 Diffusione di Rutherford

La diffusione di Rutherford consiste in questo: da una sorgente radioattiva vengono emessi raggi α e un fascio di questi raggi viene collimato e inviato contro una lamina sottile di materiale solido posta la centro di una camera

entro cui si è fatto il vuoto. Le particelle α diffuse dalla lamina incidono su uno schermo fluorescente. Un osservatore può contare il numero di particelle diffuse nell'unità di tempo e per unità di angolo solido ad un certo angolo di deflessione rispetto alla direzione del fascio incidente³. Le particelle α incidenti hanno una certa energia E, che può essere identificata con l'energia cinetica $E = (1/2)mv_0^2$, dove m è la massa di ogni particella e v_0 la sua velocità. Questa energia dipende dal tipo di sorgente radioattiva, così come il flusso di particelle incidenti Φ , che è definito come il numero di particelle incidenti nell'unità di tempo e per unità di superficie ortogonale al fascio. Dunque, se il rivelatore raccoglie le particelle diffuse entro un piccolo angolo solido $d\Omega$, il numero di particelle contate nell'unità di tempo, dN, sarà proporzionale a $d\Omega$ e al flusso incidente; la costante di proporzionalità sarà un grandezza associata alla natura dell'interazione tra le particelle α e il bersaglio. Per questa grandezza usiamo il simbolo $d\sigma/d\Omega$ e la chiamiamo sezione d'urto differenziale, in modo che

$$dN = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) \Phi d\Omega . \tag{3.3}$$

La sezione d'urto differenziale è la quantità misurata nell'esperimento. Possiamo anche definire la sezione d'urto totale, σ , come l'integrale in $d\Omega$ della sezione d'urto differenziale, se esiste, ma questo ora non ci interessa. Quello che vogliamo è dare una predizione per la sezione d'urto differenziale sulla base di un modello.

Prima di parlare del modello partiamo da ciò che Rurtherford sapeva o intuiva. Sapeva che le particelle α erano atomi di elio ionizzati in modo tale da avere carica netta positiva pari in modulo a quella di due elettroni, e avevano una massa m pari alla massa degli atomi di elio, molto più grande di quella degli elettroni. All'epoca non si sapeva praticamente nulla sulla struttura degli atomi, eccetto il fatto che erano composti da cariche elettriche positive e negative, che si compensano se l'atomo è elettricamente neutro. Thomson pensava che una particella α dovesse contenere tanti elettroni e tante particelle cariche positivamente, e riteneva che la dimensione spaziale della particella dovesse essere confrontabile con quella degli atomi (dimensione tipica dell'ordine di 10^{-10} m). Rutherford invece intuiva che la particella α fosse molto più piccola rispetto ad un atomo e potesse essere considerata, in buona approssimazione, puntiforme. Sulla base di questa congettura egli pensò di usare tali particelle come proiettili per sondare la struttura degli atomi.

Le misure fatte da Geiger e Marsden nel laboratorio di Rutherford furono sorprendenti perchè davano una probabilità di deflessione a grandi angoli molto maggiore di quanto si potesse immaginare con i modelli esistenti per la distribuzione di cariche elettriche all'interno della lamina di un metallo. Benché la

³Nell'esperimento di Rutherford il conteggio avveniva manualmente, osservando i piccoli lampi di luce prodotti sullo schermo.
3.2. DIFFUSIONE DI RUTHERFORD

maggior parte delle particelle α venissero deviate poco, un numero significativo veniva deviato ad angoli grandi, fino al caso di particelle che tornavano indietro. Data l'alta energia delle particelle α in ingresso, le deflessioni all'indietro potevano essere spiegate solo ammettendo che la carica e la massa nella lamina, invece di essere distribuite un modo più o meno uniforme, dovessero essere concentrate in bersagli molto più piccoli degli atomi.

Sulla base di queste informazioni, come fece Rutherford nel 1911, possiamo introdurre alcune ipotesi per stimare la sezione d'urto differenziale. Per cominciare, assumiamo che ogni particella α , di carica positiva q_1 , diffonda indipendentemente dalle altre e che la deflessione sia l'effetto di una singola collisione elastica con un singolo bersaglio su scala atomica (se la lamina è sottile, si tratta di una approssimazione più che ragionevole). Poi assumiamo che nell'urto tra la particella α e un atomo della lamina, gli elettroni di quest'ultimo non giochino alcun ruolo (dato che la massa delle particelle α è molto maggiore di quella degli elettroni, anche questo è ragionevole). Infine assumiamo che tutta la carica positiva, q_2 , e tutta la massa, M, dell'atomo siano concentrate in una regione di dimensioni molto minori di quella dell'atomo stesso, talmente piccola da poter considerare tale distribuzione di massa e carica come fosse una particella puntiforme. Con queste ipotesi il problema della diffusione può essere ricondotto alla somma di processi di singola interazione tra le due cariche $q_1 \in q_2$ che interagiscono tramite la forza di Coulomb. Per semplicità possiamo anche limitarci al caso di lamine costituite da elementi pesanti, come l'oro appunto, in modo che la massa del bersaglio, M, sia molto maggiore della massa del proiettile m. In tal modo, nel singolo processo di diffusione possiamo considerare il bersaglio in quiete. Per atomi più leggeri, comunque, non sarebbe un problema tener conto del rinculo del bersaglio: basterebbe ridurre il problema a due corpi ad un problema ad un corpo con massa ridotta e tener conto del moto del centro di massa.

A questo punto affrontiamo il problema della diffusione di una singola particella α , di massa m, carica q_1 e velocità iniziale v_0 lungo una direzione assegnata, che si avvicina ad una particella puntiforme di massa M, carica q_2 , in quiete. Risolviamo il problema usando la meccanica Newtoniana, che era l'unica a disposizione di Rutherford. Le velocità tipiche delle particelle α , pur essendo elevate, non erano tanto elevate da richiedere la relatività ristretta di Einstein: quindi è sufficiente la seconda legge di Newton. La particella α sente una forza repulsiva di modulo q_1q_2/r^2 , dove r è la sua distanza dal bersaglio (qui usiamo per semplicità il sistema di unità di misura CGS di Gauss). Si tratta dunque del problema di Keplero per una particella in un campo centrale e conservativo di intensità inversamente proporzionale al quadrato della distanza, come nel caso della gravitazione. Rispetto a quest'ultima, in aggiunta all'ovvia modifica dei parametri rilevanti (cariche invece di masse), la maggior differenza sta nel fatto che nella diffusione di Rutherford l'interazione è repulsiva. Ciò non cambia la procedura per risolvere l'equazione di Newton e, soprattutto, non cambia il tipo di soluzioni libere: le traiettorie, con energia E positiva e con momento angolare L fissato saranno rami di iperboli.



Una tipica traiettoria è mostrata in figura. Al tempo $t = -\infty$, la particella α si trova lontana, a sinistra, sull'asse orizzontale, e si avvicina con velocità v_0 . Dopo la diffusione, al tempo $t = \infty$, la particella si allontana con velocità invariata in modulo, lungo un nuovo asintoto obliquo, ad un angolo di deflessione Θ rispetto alla direzione iniziale. Nei tempi intermedi la particella percorre un ramo di iperbole. L'incrocio degli asintoti è il punto O. Il vertice dell'iperbole è il punto a distanza minima dal centro O, che si trova lungo la bisettrice tratteggiata su cui stanno anche i fuochi F_1 e F_2 . Chiamiamo a la distanza tra il vertice e il punto O. Dalla figura si vede anche che $\Theta = \pi - 2\theta$. Una caratteristica importante dell'iperbole (come di tutte le coniche) è l'eccentricità, che fissa la posizione dei fuochi. In particolare, data un'eccentricità ε , la distanza tra un fuoco e il centro O è $a\varepsilon$. Nel caso della diffusione di cariche di segno uguale (repulsione), la carica bersaglio si trova nel fuoco F_1 e la direzione dell'asintoto obliquo corrisponde alla condizione cos $\theta = 1/\varepsilon$. Dalla figura si vede che la distanza minima tra la particella α e il bersaglio in F_1 è

$$d = a(\varepsilon + 1) = a\varepsilon \left(1 + \frac{1}{\varepsilon}\right) = a\varepsilon(1 + \cos\theta) .$$
(3.4)

3.2. DIFFUSIONE DI RUTHERFORD

Possiamo anche definire il parametro d'impatto b come la distanza tra l'asintoto orizzontale e il punto F_1 , che corrisponde alla distanza a cui passerebbe la particella α dal bersaglio se fosse una particella libera, non interagente. Dalla figura si vede che

$$b = a\varepsilon \sin\theta = d\frac{\sin\theta}{1+\cos\theta}.$$
(3.5)

Finora si tratta semplicemente di geometria. Ora ci mettiamo anche la fisica. Lo facciamo per trovare un legame tra angolo di deflessione Θ , parametro d'impatto b e energia E. A tale scopo usiamo la conservazione dell'energia e del momento angolare. Cominciamo dall'energia e la calcoliamo nel momento in cui la particella α transita nel vertice dell'iperbole, cioè nel punto a distanza d dal bersaglio. Chiamiamo v_d la velocità della particella in quel punto. Dato che l'energia si conserva possiamo scrivere

$$\frac{1}{2}mv_d^2 + \frac{q_1q_2}{d} = \frac{1}{2}mv_0^2, \qquad (3.6)$$

ovvero

$$\frac{1}{2}mv_d^2 = \frac{1}{2}mv_0^2 - \frac{q_1q_2}{d}, \qquad (3.7)$$

da cui

$$\left(\frac{v_d}{v_0}\right)^2 = 1 - \frac{2q_1q_2}{mv_0^2 d} = 1 - \frac{q_1q_2}{Ed}.$$
(3.8)

Notiamo che il rapporto q_1q_2/E ha un significato semplice: si tratta della distanza minima D a cui arriva la particella α dal bersaglio se l'urto è frontale, cioè a parametro d'impatto nullo (b = 0). In tal caso infatti, l'energia cinetica iniziale si converte tutta in energia potenziale coulombiana nell'istante in cui la particella si arresta prima di tornare indietro, e dunque $E = q_1q_2/D$, da cui $D = q_1q_2/E$. Possiamo quindi scrivere

$$\left(\frac{v_d}{v_0}\right)^2 = 1 - \frac{D}{d} = 1 - \frac{D}{b} \frac{\sin\theta}{1 + \cos\theta}, \qquad (3.9)$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo usato la (3.5).

Ora usiamo anche la conservazione del momento angolare, usando il punto F_1 come polo (il campo coulombiano è un campo centrale rispetto a tale punto). Confrontiamo il valore iniziale del modulo di L con quello nel vertice della traiettoria, osservando che in quel punto la velocità v_d è perpendicolare al segmento che congiunge la particella al polo, di lunghezza d. Dunque:

$$mdv_d = mbv_0, (3.10)$$

da cui

$$\frac{v_d}{v_0} = \frac{b}{d} = \frac{\sin\theta}{1 + \cos\theta}, \qquad (3.11)$$

e infine

$$\left(\frac{v_d}{v_0}\right)^2 = \frac{\sin^2\theta}{(1+\cos\theta)^2} = \frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta}.$$
(3.12)

Questo risultato, combinato con il precedente (3.9) fornisce l'equazione

$$\frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta} = 1 - \frac{D}{b} \frac{\sin\theta}{1+\cos\theta}$$
(3.13)

da cui

$$b = \frac{D}{2} \operatorname{tg} \theta, \qquad (3.14)$$

e ricordando la relazione $\Theta = \pi - 2\theta$, otteniamo infine

$$b = \frac{D}{2} \operatorname{cotg} \frac{\Theta}{2} = \frac{q_1 q_2}{2E} \operatorname{cotg} \frac{\Theta}{2}.$$
(3.15)

Questa è la relazione che cercavamo fra i tre parametri principali del problema: il parametro d'impatto b, l'energia del fascio incidente E e l'angolo di deflessione Θ .

Adesso vediamo come possiamo calcolarci la sezione d'urto differenziale usando la relazione appena trovata. A tale scopo consideriamo le particelle α che arrivano verso il bersaglio con parametro d'impatto compreso tra i due valori b e b + db, con db infinitesimo. Il numero di particelle che arrivano nell'unità di tempo è dato dal flusso Φ moltiplicato per l'area di un anello di raggio b e larghezza db, e dunque

$$dN = \Phi \ 2\pi b \ db \,. \tag{3.16}$$

La (3.15) ci dice che esiste una relazione biunivoca tra parametro d'impatto e angolo di deflessione, esprimibile tramite una funzione $b(\Theta)$. Quindi possiamo scrivere

$$dN = \Phi \ 2\pi b(\Theta) \left| \frac{db}{d\Theta} \right| d\Theta \tag{3.17}$$

da cui, calcolando la derivata dell'espressione (3.15), si trova

$$dN = \Phi \ 2\pi \frac{D^2 \cot g \frac{\Theta}{2}}{8 \sin^2 \frac{\Theta}{2}} \ d\Theta \ . \tag{3.18}$$

L'angolo solido formato dalle trai
ettorie comprese tra Θ e $\Theta+d\Theta$ ha ampiezza

$$d\Omega = 2\pi \sin \Theta \ d\Theta = 4\pi \sin \frac{\Theta}{2} \cos \frac{\Theta}{2} d\Theta$$
(3.19)

e dunque possiamo scrivere

$$dN = \Phi \ 2\pi \frac{D^2 \cot g\frac{\Theta}{2}}{8\sin^2 \frac{\Theta}{2}} \ \frac{d\Omega}{4\pi \sin \frac{\Theta}{2} \cos \frac{\Theta}{2}} , \qquad (3.20)$$

ovvero

$$dN = \frac{D^2}{16\sin^4\frac{\Theta}{2}}\Phi d\Omega , \qquad (3.21)$$

da cui, usando la definizione (3.3) si ottiene la sezione d'urto differenziale

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{D^2}{16\sin^4\frac{\Theta}{2}} , \qquad (3.22)$$

che è il risultato finale cercato. Rutherford trovò un ottimo accordo tra questa predizione e i dati sperimentali. In questo accordo possiamo intravedere la nascita sia della fisica atomica che della fisica nucleare!

Notiamo di passaggio che questo risultato non discrimina il segno della carica del bersaglio. A parità di $|q_2|$, cariche di segno opposto darebbero la stessa sezione d'urto differenziale. Nella nostra derivazione, rimpiazzare una repulsione con un'attrazione equivarrebbe a sostituire un ramo dell'iperbole con l'altro, ma le relazioni tra l'angolo di deflessione e il parametro d'impatto sarebbe le stesse nei due casi. Già all'epoca, tuttavia, era naturale immaginare che l'atomo avesse una carica positiva al centro con gli elettroni intorno, e questo fu lo schema di partenza per i modelli successivi.

Notiamo anche che la sezione d'urto differenziale di Rutherford diverge per piccoli angoli ($\Theta \rightarrow 0$) e la divergenza è tale che il suo integrale in $d\Omega$ diverge anch'esso. Tuttavia, questo non rappresenta un problema, dato che il limite $\Theta \rightarrow 0$ implica $b \rightarrow \infty$, ma il parametro d'impatto b in realtà non ha significato per valori superiori alla metà della distanza tra gli atomi della lamina. Se si tiene conto di questo, la sezione d'urto misurata non diverge. D'altra parte, da un punto di vista pratico, ha più significato misurare l'andamento della diffusione ad angoli diversi da $\Theta = 0$, dove ci si aspetta di avere maggiori indicazioni riguardo alla dinamica della collisione, piuttosto che a $\Theta = 0$ dove peraltro il rivelatore sarebbe "accecato" dall'intensità del fascio incidente.

Per famigliarizzare con la diffusione di Rutherford può essere utile calcolare la sezione d'urto per diffusione all'indietro. Per definirla, consideriamo il numero di particelle nell'unità di tempo e per flusso incidente unitario che diffondono con angoli maggiori di 90°. Usando la definizione di sezione d'urto differenziale, possiamo scrivere questa quantità come

$$\sigma_{\text{back}} = \frac{1}{\Phi} dN_{\text{back}} = \int_{\pi/2}^{\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega . \qquad (3.23)$$

Prima di calcolare l'integrale, mostriamo che il risultato può essere ottenuto direttamente applicando una considerazione di tipo geometrico. Infatti, la relazione (3.15) implica un angolo di deflessione a 90° per b = D/2. Per incidenza con parametro d'impatto minore, la diffusione avviene all'indietro, per b maggiori la diffusione avviene in avanti. Dunque, il numero di particelle

diffuse all'indietro nell'unità di tempo è dato dal prodotto del flusso incidente volte l'area di un disco di raggio D/2, e quindi

$$\sigma_{\text{back}} = \frac{1}{\Phi} dN_{\text{back}} = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 \,. \tag{3.24}$$

Per completezza mostriamo che lo stesso risultato si ottiene integrando la sezione d'urto differenziale:

$$\sigma_{\text{back}} = \int_{\pi/2}^{\pi} \frac{D^2}{16 \sin^4 \frac{\Theta}{2}} d\Omega$$

$$= \int_{\pi/2}^{\pi} \frac{D^2}{16 \sin^4 \frac{\Theta}{2}} 2\pi \sin \Theta d\Theta$$

$$= \int_{\pi/2}^{\pi} \frac{D^2}{16 \sin^4 \frac{\Theta}{2}} 8\pi \sin \frac{\Theta}{2} \cos \frac{\Theta}{2} d\frac{\Theta}{2}$$

$$= \frac{D^2 \pi}{2} \int_{\pi/2}^{\pi} \frac{\cos \frac{\Theta}{2}}{\sin^3 \frac{\Theta}{2}} d\frac{\Theta}{2}$$

$$= \frac{D^2 \pi}{2} \int_{\sqrt{2}/2}^{1} \frac{dx}{x^3} = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2, \qquad (3.25)$$

come si voleva.

Una stima a spanne della sezione d'urto per diffusione all'indietro la possiamo ottenere, ad esempio, considerando un fascio di particelle α di energia E dell'ordine di 5 MeV, che incidono su atomi di oro. L'oro ha Z = 79, così che $q_2 = Ze$ e $q_1 = 2e$, se e è la carica dell'elettrone. Convertiamo tutto in unità CGS. La carica dell'elettrone vale $e = 4.8 \times 10^{-10}$ unità elettrostatiche (una unità elettrostatica vale 3.336×10^{-10} C). Inoltre 1 eV = 1.6×10^{-19} J = 1.6×10^{-12} erg. Dunque

$$D = \frac{q_1 q_2}{E} = \frac{2 \times 79 \times (4.8 \times 10^{-10})^2}{5 \times 10^6 \times 1.6 \times 10^{-12}} \text{ cm} \simeq 4 \times 10^{-12} \text{ cm} , \qquad (3.26)$$

e la sezione d'urto σ_{back} viene dell'ordine di 10^{-23} cm². La diffusione all'indietro è quindi confrontabile con quella che si otterrebbe in un urto elastico di una particella libera puntiforme contro una sfera rigida di raggio dell'ordine di D/2, che sarebbe almeno quattro ordini di grandezza più piccola di un atomo.

Infine notiamo che una particella α di energia cinetica dell'ordine di 5 MeV, tipica per sorgenti radioattive comuni, ha una velocità piuttosto alta, dell'ordine del 5% della velocità della luce, ma la sua energia cinetica è comunque molto minore dell'energia a riposo mc^2 , che vale circa 3700 MeV. Per questo motivo, la diffusione può essere trattata con la meccanica classica non relativistica.

3.3 Orbite stazionarie e salti quantici

Dunque, tornando a Bohr, ai tempi del suo primo soggiorno a Manchester ciò che più metteva in crisi l'idea di atomo che emergeva dagli esperimenti di diffusioni di particelle α , con uno spazio praticamente vuoto in cui si muovevano gli elettroni soggetti all'attrazione coulombiana di un nucleo centrale piccolissimo, era proprio il problema della stabilità. Infatti, se un elettrone ruota attorno alla carica positiva centrale alla maniera dei pianeti nelle orbite di Keplero, allora è permanentemente in uno stato di moto accelerato e, dunque deve emettere radiazione elettromagnetica. Con la formula di Larmor per l'emissione di radiazione di una carica in approssimazione di dipolo, si poteva perfino stimare l'energia emessa nell'unità di tempo. Ma se l'elettrone perde energia allora il raggio dell'orbita deve diminuire e la traiettoria diventa una spirale, fino alla caduta dell'elettrone nel centro dell'atomo (la figura qui sotto è uno schizzo dello stesso Bohr in una pagina di appunti che conteneva un calcolo della radiazione emessa nel decadimento). L'atomo non sarebbe stabile e il tempo di vita sarebbe dell'ordine di 10^{-11} s. Ma gli atomi sono stabili!



Questo era il primo problema da affrontare e Bohr si convinse che la meccanica classica non poteva in alcun modo risolverlo. La strada che seguì fu quella di introdurre il quanto di energia di Planck e di forzare la stabilità di alcune orbite, tra tutte le orbite classicamente ammesse, tramite qualche regola di quantizzazione. Alla fine del 1912 Bohr venne a conoscenza del modello di Nicholson e, per capirne il senso, andò a rispolverare lo spettro di Balmer. Come lui stesso affermò in seguito, appena vista la formula di Balmer, tutto gli fu immediatamente chiaro.

Ecco in sintesi il suo modello. Consideriamo l'atomo d'idrogeno, costituito da una particella di carica positiva e e massa M posta nel centro dell'atomo, attorno a cui ruota un elettrone di carica -e e massa m. I valori di e, m e M sono noti. Il rapporto M/m è dell'ordine di 1840, ma qui assumiamo che sia infinito e, quindi, la carica positiva rimane in quiete. Dal punto di vista classico le orbite ammesse per l'elettrone sono le soluzioni del problema di Keplero per una particella soggetta ad una forza che diminuisce come il quadrato della distanza dal centro. Le orbite che rappresentano gli stati legati

sono orbite chiuse circolari e ellittiche. Il modello di Bohr può essere riassunto nelle seguenti due ipotesi, entrambe incompatibili con la fisica classica:

• Esistenza di stati stazionari soggetti a regole di quantizzazione: tra tutte le orbite ammissibili classicamente l'elettrone può occuparne solo alcune. Queste sono stazionarie, nel senso che quando un elettrone si trova in una di queste orbite non irradia. Assumiamo che queste orbite siano circolari e siano tali per cui il momento angolare dell'elettrone è un multiplo intero della costante $h/(2\pi)$:

$$L = n \frac{h}{2\pi}$$
; $n = 1, 2, 3, \dots$ (3.27)

• Regola per l'emissione e assorbimento di radiazione: l'elettrone può passare da un'orbita stazionaria ad un'altra solo assorbendo o emettendo radiazione, ma la radiazione deve avere frequenza ν_{ij} tale da soddisfare la relazione

$$h\nu_{ij} = E_{n_i} - E_{n_j} \tag{3.28}$$

dove E_{n_i} e E_{n_j} sono le energie dell'elettrone nelle due orbite stazionarie tra cui avviene la transizione, con $E_{n_i} > E_{n_j}$. La radiazione viene emessa se *i* è lo stato iniziale e *j* quello finale; viene assorbita se *j* è lo stato iniziale e *i* quello finale.

Cominciamo col vedere che, usando queste due ipotesi, lo spettro a righe dell'atomo di idrogeno viene predetto correttamente, senza alcun parametro libero. A tale scopo scriviamo la legge di Newton per un elettrone su un orbita circolare di raggio r, soggetto alla forza coulombiana (di seguito uso il sistema di unità di misura CGS di Gauss):

$$m\frac{v^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \,. \tag{3.29}$$

Poi scriviamo il momento angolare e imponiamo la regola di quantizzazione:

$$L = mvr = n\frac{h}{2\pi}, \qquad (3.30)$$

dove n è un intero positivo. Da questa si deduce che per la velocità vale

$$v = \frac{nh}{2\pi mr},\tag{3.31}$$

che inserita nell'equazione del moto porta a

$$\frac{m}{r} \left(\frac{nh}{2\pi mr}\right)^2 = \frac{e^2}{r^2},\qquad(3.32)$$

e da questa si può ricavare il raggio dell'orbita in termini dei parametri del problema:

$$r_n = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2}; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$
 (3.33)

Dunque il raggio non può assumere valori qualsiasi, ma solo valori discreti determinati dal numero intero n.

Dato il raggio possiamo calcolare l'energia. L'energia dell'elettrone è

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{r} \,. \tag{3.34}$$

Possiamo usare di nuovo l'equazione del moto per scrivere

$$E = -\frac{e^2}{2r} \tag{3.35}$$

e sostituire i valori dei raggi trovati in precedenza, da cui si ottengono i valori discreti di energia

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e^4}{n^2 h^2} \,. \tag{3.36}$$

Fin qui abbiamo usato la meccanica classica e la regola di quantizzazione del modello. Ora usiamo anche la seconda ipotesi, quella sulle frequenze di emissione e assorbimento di radiazione. Supponiamo che l'elettrone salti da un'orbita con indice n_i all'orbita con indice n_j , con $n_i > n_j$ in modo che l'energia dello stato iniziale, E_{n_i} , sia maggiore di quello finale, E_{n_j} . Allora il salto è accompagnato dall'emissione di un quanto di radiazione di frequenza ν_{ij} tale che

$$h\nu_{ij} = E_{n_i} - E_{n_j} = -\frac{2\pi^2 e^4 m}{h^2} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_j^2}\right)$$
(3.37)

ovvero

$$\frac{1}{\lambda_{ij}} = \frac{\nu_{ij}}{c} = \frac{2\pi^2 e^4 m}{ch^3} \left(\frac{1}{n_j^2} - \frac{1}{n_i^2}\right)$$
(3.38)

che coincide con la formula empirica di Rydberg-Ritz se la costante di Rydberg vale

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{ch^3} \,. \tag{3.39}$$

Inserendo i valori noti all'epoca per $e, c, m \in h$, Bohr ottenne un valore di R in perfetto accordo con i dati sperimentali! In effetti, se usiamo i valori approssimati $e = 4.8 \times 10^{-10}$ unità elettrostatiche e $m = 0.911 \times 10^{-27}$ g, troviamo $R = 1.097 \times 10^5$ cm⁻¹, che è compatibile con il valore misurato entro il margine di approssimazione usato per le costanti.

Se inseriamo l'espressione di R appena trovata nell'espressione (3.36) dell'energia delle orbite stazionarie, possiamo scrivere

$$E_n = -\frac{hcR}{n^2}.$$
(3.40)

Una rappresentazione grafica dei livelli di energia ammessi è mostrata nella figura qui sotto. Il livello di energia più basso è quello con n = 1, che ha energia

$$E = -hcR = 2.18 \times 10^{-11} \text{ erg } = 2.18 \times 10^{-18} J = -13.6 \text{ eV}.$$
 (3.41)

Se un elettrone si trova inizialmente in una delle orbite superiori, può saltare in quella più bassa emettendo radiazione con una delle frequenze della serie di Lyman. Se si trova già nel livello più basso (o stato fondamentale), può transire ad altri livelli solo assorbendo radiazione. L'atomo di idrogeno imperturbato, all'equilibrio, avrà quindi l'elettrone in questo livello. Se l'energia fornita dalla radiazione all'atomo nel suo stato di equilibrio è superiore a hcR, l'elettrone finirà nel continuo di stati ad energia positiva, liberandosi dall'atomo, che quindi si ionizza. Dunque hcR è anche l'energia di ionizzazione degli atomi di idrogeno (questa venne misurata con precisione sufficiente solo nel 1923 da Olmstead e Compton, che trovarono accordo pieno con il modello).



Dal risultato (3.33) per i raggi delle orbite stazionarie si ottiene il raggio dell'atomo nello stato fondamentale (n = 1):

$$r_B = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} = 0.528 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.528 \times 10^{-10} \text{ m}.$$
 (3.42)

Questo è noto come raggio di Bohr. Il suo valore è dell'ordine di grandezza atteso, confrontabile con le dimensioni degli atomi. Notiamo tra l'altro che, a meno del fattore numerico $(2\pi)^2$, si tratta dell'unica lunghezza che si può ottenere utilizzando la costante di Planck in combinazione con i due parametri fondamentali dell'elettrone, la massa e la carica.

3.4 Atomi idrogenoidi e isotopi

Il modello di Bohr porta a risultati corretti anche quando viene generalizzato a due diverse tipologie di spettri: lo spettro degli atomi idrogenoidi e lo spettro degli isotopi dell'idrogeno.

Gli atomi idrogenoidi sono atomi di elementi leggeri, diversi dall'idrogeno, come l'elio, o il litio, ad esempio, ma ionizzati in modo da avere un solo elettrone che ruota attorno alla carica positiva centrale (d'ora in poi userò la parola "nucleo" per indicare la particella carica positivamente che sta al centro dell'atomo; non l'ho fatto finora solo perché l'idea di nucleo atomico come lo immaginiamo noi, fatto di protoni e neutroni, venne introdotta molto più tardi). Si tratta quindi di ioni come He⁺ o Li⁺⁺. Sia Ze la carica del nucleo, dove Z è il numero atomico. Allora tutta la derivazione precedente del modello di Bohr può essere ripetuta tale e quale, salvo sostituire e^2 con Ze^2 nell'espressione della forza e dell'energia potenziale coulombiana. Ciò equivale a fare la stessa sostituzione in tutti i risultati. La conseguenza è che lo spettro predetto per gli atomi idrogenoidi ha la stessa forma di quello dell'atomo di idrogeno, salvo sostituire la costante di Rydberg R nel principio di combinazione di Ritz con la nuova costante $R' = Z^2 R$. Le serie spettrali sono le stesse, solo che sono spostate a frequenze più alte, con un fattore moltiplicativo intero noto.

Una conseguenza è che il modello prevede l'esistenza di coppie di righe esattamente coincidenti per atomi diversi. Ad esempio, lo ione He⁺ ha una costante di Rydberg pari a 4 volte quella dell'idrogeno. Dunque, applicando la formula di Rydberg-Ritz si vede che la lunghezza d'onda della luce emessa nel passaggio tra i livelli 4 e 2 dell'elio è la stessa che nel passaggio tra i livelli 2 e 1 dell'idrogeno. Gli esperimenti sono in accordo con le predizioni del modello, ma un accordo quantitativo richiede un ulteriore correzione di cui Bohr si rese conto studiando proprio lo spettro dello ione He⁺: le righe che dovevano essere coincidenti nei due spettri, in realtà erano leggermente spostate l'una dall'altra. Il punto chiave è la differenza di massa dei due atomi: la massa del nucleo di elio è quattro volte più grande di quella dell'idrogeno. Per calcolare le differenze tra i due spettri occorre includere un effetto che prima abbiamo trascurato: avevamo preso come infinita la massa del nucleo dell'idrogeno M rispetto a quella dell'elettrone m. Ma ora ci serve distinguere tra valori di M diversi. Dunque teniamoci un valore di M/m finito e trattiamo il problema di Keplero come un problema a due corpi, riducibile ad un problema a un corpo ma di massa ridotta $\mu = mM/(m+M)$. L'equazione del moto di Newton di partenza, sarà modificata sostituendo m con μ , e così pure l'espressione dell'energia cinetica e ogni espressione contenente m. Di conseguenza, lo spettro avrà ancora la stessa forma, con le stesse serie spettrali, ma la costante di Rydberg sarà

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 \mu}{ch^3} = \frac{2\pi^2 e^4 m}{ch^3} \frac{M}{m+M} .$$
(3.43)

Possiamo indicare con $R_{\infty} = 2\pi^2 e^4 m/(ch^3)$ la costante di Rydberg calcolata per l'idrogeno nella sezione precedente. La costante di Rydberg corretta, sempre per l'idrogeno ma tenendo conto del (piccolo) moto del nucleo, sarà dunque

$$R = R_{\infty} \frac{1}{1 + (m/M)} , \qquad (3.44)$$

con m/M è dell'ordine di 1/1840. Per lo ione elio, vale la stessa espressione ma con 4M al posto di M. Con questa correzione, Bohr riuscì a far tornare le sue predizioni in accordo con gli esperimenti di Fowler (1913), eliminando una seria discrepanza che metteva in dubbio la validità del modello stesso. Le ulteriori misure di Evans (1914) in elio puro, più accurate, portarono ad un accordo tale da costituire il primo vero trionfo delle idee di Bohr.

Un corollario, a questo punto, è che il modello si presta anche a spiegare l'effetto isotopico negli spettri. Atomi con lo stesso Z ma massa diversa sono detti isotopi. Gli isotopi dell'idrogeno, ad esempio, sono atomi con un solo elettrone e una sola carica positiva, uguale in modulo, ma la massa dell'atomo è doppia o tripla di quella dell'idrogeno. Nel primo caso l'isotopo si chiama deuterio e nel secondo trizio. Dopo la scoperta del neutrone (Chadwick, 1932) si capirà la natura degli isotopi, ma qui la questione non è rilevante. Per calcolare le differenze tra lo spettro dell'idrogeno, del deuterio e del trizio basta semplicemente usare la costante di Rydberg (3.44) con i valori M, 2M e 3M rispettivamente per l'idrogeno, il deuterio e il trizio. Il modello predice un piccolo spostamento relativo delle righe spettrali dei due isotopi più massivi rispetto alle righe dell'idrogeno. Anche se il rapporto m/M è piccolo, lo spostamento delle righe è misurabile e, quando furono disponibili misure sufficientemente accurate, si trovò nuovamente un buon accordo con il modello.

3.5 Principio di corrispondenza

Le due ipotesi che Bohr aveva scelto come cardini del suo modello funzionano, ma sono ipotesi *ad hoc*, prive di giustificazioni profonde in termini di principi fisici e, sopratutto, totalmente incompatibili con i principi della fisica classica, pur essendo utilizzate in combinazione con essi. Bohr era perfettamente consapevole del problema, che peraltro troverà soluzione solo con la formulazione della meccanica quantistica più di dieci anni dopo. La relazione tra fisica classica e l'utilizzo dei quanti, fu per Bohr oggetto di continue riflessioni, nell'arco dell'intera sua carriera. Negli anni in cui formulò il suo modello di atomo, egli elaborò anche un'originale visione del rapporto tra le due teorie, quella classica e quella quantistica, una visione che passa sotto il nome di principio di corrispondenza. Non si tratta di un'idea filosofica, quanto piuttosto di un approccio metodologico alla formulazione dei modelli quantistici. In sintesi, una qualsiasi nuova teoria che coinvolga una qualche regola di quantizzazione non classica deve soddisfare un requisito stringente: ogni volta che, al variare dei parametri del sistema, si possono individuare dei regimi in cui, in opportuni limiti, la discretizzazione diventa irrilevante, allora la teoria deve dare le stesse predizioni della fisica classica. In sostanza, si tratta di un atto di fiducia nella fisica classica che, peraltro, aveva dato prova di funzionare benissimo in (quasi) tutti i casi. Dunque, quando si userà la nuova teoria per spiegare fenomeni che rientrano nell'ambito di validità della fisica classica, i risultati dovranno coincidere. Ora mostriamo come questa idea può essere utilizzata nel caso dell'atomo di idrogeno.

Supponiamo di voler trovare un modello dell'atomo di idrogeno che soddisfi i seguenti tre requisiti:

i) fornisca uno spettro a righe di emissione e assorbimento consistente con le osservazioni sperimentali espresse dal principio di combinazione Ritz (3.2);

ii) ammetta stati stazionari dell'elettrone con energie E_n discrete in modo che l'emissione o assorbimento di radiazione avvenga solo quando l'elettrone passa da uno stato stazionario *i* ad uno stato stazionario *j*, secondo la legge $h\nu_{ij} = E_{n_i} - E_{n_j}$;

iii) soddisfi il principio di corrispondenza.

Le prime due condizioni portano a scrivere

$$h\nu_{ij} = E_{n_i} - E_{n_j} = \frac{hcR}{n_i^2} - \frac{hcR}{n_i^2} ; \text{ con } n_i > n_j > 0 \text{ interi}$$
(3.45)

e quindi l'energia è discretizzata come nell'espressione (3.36), salvo che qui R rimane un parametro empirico.

La terza condizione va specificata andando a cercare il limite classico del modello, cioè le condizioni per le quali la discretizzazione diventa irrilevante. Dall'espressione dell'energia degli stati stazionari appena scritta si vede immediatamente che quando $n_i \in n_j$ crescono, la differenza di energia tra stati vicini diminuisce. Nel limite $n \to \infty$ i livelli di energia ammessi diventano un continuo (si veda anche la figura alla fine della sezione 3.3). Questo è il limite classico che cercavamo, e in questo limite il nuovo modello deve dare le stesse predizioni della fisica classica: la radiazione emessa da un elettrone che salta tra due stati vicini, ad esempio da $n \ a \ n-1 \ con \ n \gg 1$, deve avere la stessa frequenza di un elettrone che irradia secondo le leggi classiche.

Cominciamo con il caso classico. Per un elettrone che si muove su un'orbita circolare di raggio r vale la terza legge di Keplero, che può essere derivata come segue. Definiamo il periodo $T = 2\pi/\omega$, dove ω è la velocità angolare. La seconda legge di Newton dice che

$$m\frac{v^2}{r} = mr\omega^2 = \frac{e^2}{r^2},$$
 (3.46)

da cui

$$r^3 = \frac{e^2}{m\omega^2},\tag{3.47}$$

o anche

$$\frac{r^3}{T^2} = \frac{e^2}{4\pi^2 m},$$
(3.48)

che è proprio la terza legge di Keplero applicata all'atomo di idrogeno visto come un sistema "planetario" classico. D'altra parte possiamo anche legare l'energia E dell'elettrone al raggio dell'orbita tramite la (3.35), ovvero

$$r = \frac{e^2}{2|E|},$$
 (3.49)

che inserita nella legge di Keplero dà

$$|E|^3 = \frac{\pi^2 m e^4}{2T^2} \,. \tag{3.50}$$

Un elettrone che si muove su un'orbita a cui compete un'energia E ruota con periodo T e le due grandezze sono legate da questa relazione. Inoltre, sempre dal punto di vista della fisica classica, l'elettrone emette radiazione con frequenza $\nu = 1/T$. Questo ci permette di ricavare la predizione classica per la relazione tra l'energia dell'elettrone nella sua orbita e la frequenza della radiazione che emette:

$$|E|^3 = \frac{\pi^2 m e^4}{2} \nu^2 \,. \tag{3.51}$$

Cerchiamo la relazione analoga, ma stavolta usando il modello a quanti. Per farlo partiamo dalla $h\nu_{n,n-1} = E_n - E_{n-1}$, che corrisponde alla regola per l'emissione di radiazione quando il salto quantico avviene tra due stati vicini, nella parte alta dei livelli ammessi, dove questi approssimano un continuo. Usando la (3.45) possiamo scrivere

$$h\nu = \frac{hcR}{(n-1)^2} - \frac{hcR}{n^2}.$$
(3.52)

Ora sfruttiamo il fatto che $n \gg 1$ e teniamo l'ordine dominante nello sviluppo

$$h\nu = hcR \; \frac{n^2 - (n-1)^2}{n^2(n-1)^2} \simeq \frac{2hcR}{n^3},$$
 (3.53)

da cui

$$\nu \simeq \frac{2cR}{n^3} \,. \tag{3.54}$$

Ma l'energia del livello *n*-esimo è $E = -hcR/n^2$, dunque possiamo scrivere

$$\nu \simeq 2cR \left(\frac{|E|}{hcR}\right)^{3/2},\tag{3.55}$$

ovvero

$$|E|^3 \simeq \frac{h^3 cR}{4} \nu^2$$
. (3.56)

Questa è la predizione del modello con i salti quantici nel limite di n grande. Per il principio di corrispondenza deve dare lo stesso risultato classico (3.51). Dunque deve valere

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{ch^3} \,. \tag{3.57}$$

che è lo stesso risultato ricavato nella versione del modello di Bohr presentata in sezione 3.3. In quella derivazione avevamo usato la regola di quantizzazione del momento angolare, qui no; al suo posto abbiamo usato il principio di corrispondenza, ma il risultato è lo stesso!

Questo ci insegna che il principio di corrispondenza è più simile a un principio fisico che a un mero enunciato metodologico: imporre che una nuova teoria debba dare le stesse predizioni delle vecchia teoria nel campo dei fenomeni per i quali quest'ultima funziona, ha conseguenze dirette sullo sviluppo formale e sulle predizioni della nuova teoria, tanto da poter essere usato in sostituzione di altre ipotesi, come la quantizzazione di L, che possono sembrare più simili a leggi fisiche, ma sono comunque ipotesi ad hoc. Il principio di corrispondenza, apparentemente più vago della $L = nh/(2\pi)$, in realtà assume un ruolo più generale, fornendo una possibile guida nello sviluppo della teoria dei quanti. Le versioni del principio di corrispondenza elaborate da Bohr nel corso degli anni andavano ben oltre il semplice concetto di consistenza tra fisica dei quanti e fisica classica nel limite $\varepsilon = h\nu \rightarrow 0$, che si applica anche alla formula di Rayleigh-Jeans come limite classico della formula di Planck del corpo nero, ad esempio, oppure al limite classico 3R per il calore specifico dei solidi nel modello di Einstein o di Debye; in effetti, con Bohr questo principio si trasformò in uno strumento operativo efficace per rafforzare le basi del modello e darne una chiave di lettura fisica, e diventerà una delle eredità più significative del suo lavoro sugli atomi.

3.6 L'esperimento di Franck e Hertz

Nel 1914 James Franck e Gustav Hertz avevano condotto esperimenti sulle collisioni elettrone-atomo, accelerando elettroni in un campo elettrico, variabile a piacere, e facendoli passare attraverso vapori di mercurio. L'esperimento è simile a quelli solitamente usati per studiare i raggi catodici. In un tubo sotto vuoto c'è un catodo metallico, che viene riscaldato per emettere elettroni. Questi vengono accelerati da una griglia, tenuta ad una differenza di potenziale V positiva rispetto al catodo e variabile a piacere. Gli elettroni che superano la griglia vengono raccolti da un anodo posto dietro la griglia. L'anodo si trova ad un potenziale leggermente negativo rispetto alla griglia, in modo che gli elettroni possono arrivarci solo se, quando superano la griglia, hanno energia cinetica sufficiente a vincere la barriera di potenziale. La quantità misurata è la corrente tra il catodo e l'anodo in funzione del potenziale V tra il catodo e la griglia. Con il tubo vuoto ci aspettiamo che la corrente misurata sia una funzione monotona del potenziale V: più V è grande, più è grande l'energia cinetica con cui gli elettroni arrivano alla griglia e, di conseguenza, un maggior numero di loro vengono raccolti dall'anodo. Nell'esperimento, però, c'è anche del vapore di mercurio (basta inserire nel tubo una goccia di mercurio liquido, per ottenere una pressione di vapore sufficiente allo scopo). Dunque gli elettroni possono collidere contro gli atomi di mercurio. Se lo fanno elasticamente, allora conservano la loro energia cinetica e, dopo ogni urto, verranno comunque reindirizzati verso la griglia dal potenziale V, dove arriveranno con la stessa velocità. Se invece l'urto è inelastico, parte dell'energia è persa e la corrente misurata all'anodo è minore. Un urto inelastico implica l'attivazione di gradi di libertà interni dell'atomo, che devono assorbire l'energia persa dall'elettrone.

L'esito dell'esperimento era sorprendente: la corrente aumentava all'aumentare di V ma con dei salti improvvisi. In particolare, l'aumento era graduale, come atteso, a partire da V = 0 ma ad un certo punto aveva un crollo repentino per un valore V^{*} riproducibile, sempre lo stesso, corrispondente ad un'energia dell'elettrone pari a $E^* = 4.9$ eV. In corrispondenza a questo valore di energia, il mercurio emetteva radiazione ultravioletta ad una lunghezza d'onda ben precisa, $\lambda^* = 2536 \times 10^{-8}$ cm. Aumentando V sopra V^{*}, la corrente aumentava nuovamente in modo graduale, ma subendo un nuovo crollo all'energia $2E^*$, e poi ancora a multipli successivi di E^* (in figura è mostrato il grafico originale).

Franck e Hertz notarono che il prodotto dei valori misurati dell'energia critica degli elettroni, E^* , e della lunghezza d'onda della radiazione emessa dagli atomi di mercurio, λ^* , era numericamente identico al prodotto delle costanti universali hc, in modo che $E^* = hc/\lambda^* = h\nu^*$. Per questo si convinsero che l'esperimento era una prova a favore di un modello quantistico degli atomi.



Ma il modello che avevano in mente non era quello di Bohr, di cui non erano nemmeno a conoscenza. La loro interpretazione era la seguente: gli elettroni liberi potevano scambiare energia con gli atomi solo per quanti e, dunque, la collisione diventava inelastica non appena il singolo elettrone raggiungeva un certo valore discreto $E^* = 4.9$ eV, che, secondo loro, coincideva con l'energia di ionizzazione dell'atomo. A quel punto l'elettrone che aveva perso la sua energia, veniva accelerato nuovamente e doveva riacquistarne altri 4.9 eV prima di subire una nuova collisione inelastica con un altro atomo, e così via.

Bohr, visto l'esperimento, intuì che poteva essere una conferma del suo modello, ma con una diversa interpretazione rispetto a quella di Franck e Hertz: l'energia di ionizzazione secondo Bohr non poteva essere di 4.9 eV, ma doveva essere più alta dato che, da misure spettroscopiche, lo spettro del mercurio risultava contenere righe anche con lunghezza d'onda più corta di 2536×10^{-8} cm, a cui corrispondono, secondo il suo modello, salti di energia ΔE tra stati stazionari più ampi dell'energia E^* . Dunque l'energia E^* non era sufficiente a ionizzare l'atomo. Piuttosto, le collisioni inelastiche avvenivano quando l'elettrone incidente aveva l'energia giusta per far saltare un elettrone dell'atomo di mercurio da un'orbita più bassa ad un'orbita più alta, perdendo così la propria energia; l'elettrone interno all'atomo, trovandosi in uno stato eccitato, si diseccitava, tornando allo stato iniziale con emissione di radiazione ultravioletta con la giusta frequenza osservata. In sintesi, o l'energia di ionizzazione del mercurio era E^* e il modello di Bohr era sbagliato, oppure l'energia di ionizzazione era dell'ordine di 10 eV (se si guardava al limite superiore delle serie spettrali del mercurio), e il modello di Bohr era corretto. Franck e Hertz optarono per la prima ipotesi e nel loro articolo, in cui presentavano i risultati dell'esperimento, citarono il modello di Bohr solo per dire che la teoria non era valida. Ma Bohr non si diede per vinto e, grazie anche a nuove misure effettuate in altri laboratori, convinse un numero crescente di colleghi, inclusi (un po' tardivamente) anche Franck e Hertz. A posteriori, il loro esperimento venne dunque considerato come una delle prime prove a favore della teoria dei quanti applicata agli atomi e per questo vennero insigniti del premio Nobel nel 1925.

3.7 Integrali d'azione e numeri quantici

Nel settembre del 1915, Bohr scrisse un nuovo articolo allo scopo fare il punto sul suo modello alla luce dei nuovi esperimenti che erano stati compiuti nel breve arco di tempo dalla pubblicazione della sua prima trilogia di articoli del 1913, e anche alla luce delle discussioni e delle critiche che quella trilogia aveva sollevato. È in questo lavoro che Bohr riporta la sua interpretazione dell'esperimento di Franck e Hertz e, inoltre, riorganizza le assunzioni di base del modello secondo questo elenco:

i) esistono stati stazionari la cui energia è data da valori discreti E_n ;

ii) l'emissione e l'assorbimento di radiazione avviene nelle transizioni tra gli stati stazionari secondo la regola $h\nu_{ij} = E_{n_i} - E_{n_j};$

iii) le leggi della meccanica classica valgono per gli stati stazionari ma non per le transizioni tra di loro;

iv) l'energia cinetica dell'elettrone vale in media $(1/2)nh\omega$, dove *n* è intero positivo e $\omega/(2\pi)$ è la frequenza di rotazione;

v) nel suo stato di energia più bassa l'elettrone ruota su un'orbita con momento angolare $h/(2\pi)$;

vi) un sistema atomico è stabile se la sua energia è minore di qualsiasi altra configurazione ad esso accessibile che soddisfi le regole precedenti.

Questo nuovo elenco non cambia la sostanza di quanto abbiamo già descritto nelle sezioni precedenti. Gli studenti possono verificare facilmente che la quarta assunzione è equivalente, per orbite circolari, alla condizione di quantizzazione del momento angolare che avevamo introdotto all'inizio della sezione 3.3. Un punto sottolineato da Bohr è che questa assunzione restringe di fatto il modello al caso di orbite periodiche, lasciando aperto il problema di possibili orbite non-periodiche; un esempio, nel problema di Keplero classico, è rappresentato da orbite ellittiche con precessione del perielio, la cui descrizione richiede due frequenze, quella di rivoluzione e quella di precessione.

Tra i pochi che intuirono (quasi) da subito le grandi potenzialità del modello di Bohr, ci fu Sommerfeld. Nel 1915-16 questi formulò un'importante generalizzazione del modello, che fino ad allora era rimasto limitato a sole orbite circolari e a un insieme molto ristretto di elementi chimici. La generalizzazione consiste nell'estendere la regola di Bohr per la quantizzazione del momento angolare dell'elettrone su un orbita circolare alla quantizzazione di qualsiasi *integrale d'azione* di un sistema periodico con f gradi di libertà. Nel linguaggio della meccanica analitica, se un sistema ha f gradi di libertà, allora ammette f coppie di variabili coniugate q_i , p_i , essendo q_i la coordinata generalizzata e p_i il momento generalizzato corrispondente. Ad esempio, nel caso di una particella che si muove con periodo $T = 2\pi/\omega$ su un'orbita circolare di raggio r, si ha un solo grado di libertà e possiamo prendere la distanza percorsa sull'orbita s come coordinata e la quantità di moto p = m(ds/dt) = mvcome momento; oppure possiamo prendere l'angolo ϕ come coordinata e il momento angolare $p_{\phi} = mr^2(d\phi/dt) = mr^2\omega$ come momento. Dato che $v = r\omega$ e $ds = rd\phi$, possiamo scrivere $\oint pds = \oint p_{\phi}d\phi$. Questo integrale si chiama integrale d'azione. Sommerfeld si accorse, per prima cosa, che la regola di quantizzazione nel modello di Bohr per orbite circolari corrisponde ad una quantizzazione dell'integrale d'azione in questa forma:

$$\oint p_{\phi} d\phi = nh \tag{3.58}$$

essendo n un intero positivo, detto numero quantico azimutale, che fissa il valore del momento angolare. Infatti, dato che l'integrando è costante sull'orbita, si ottiene $p_{\phi} = nh/(2\pi)$.

Fin qui si tratta solo di una riformulazione della stessa ipotesi in un linguaggio diverso. L'idea di Sommerfeld fu di imporre la stessa regola di quantizzazione per tutti gli integrali d'azione ammessi da un sistema periodico di f gradi di libertà:

$$\oint p_i dq_i = n_i h \tag{3.59}$$

dove l'indice i corre sui gradi di libertà, fino a f, e n_i è un numero intero positivo.

Prendiamo ad esempio una traiettoria planare generica. Allora, oltre al moto angolare descritto da $\phi \in p_{\phi}$, ci sarà in generale anche un moto radiale descritto da $r \in p_r$, dove r è la distanza dall'origine e $p_r = mv_r$ è la quantità di moto radiale. Alla regola di quantizzazione per il momento angolare già scritta sopra, dobbiamo dunque aggiungere anche

$$\oint p_r dr = n'h \,, \tag{3.60}$$

dove n è un numero quantico radiale. Nel caso di un'orbita ellittica con semiassi assegnati, Sommerfeld mostrò che le due regole di quantizzazione portavano alle stesse serie spettrali di Bohr, ma ad ogni stato stazionario dovevano essere assegnati due numeri quantici (n, n') invece di uno solo e, inoltre, orbite di forma diversa (circolari o ellettiche con diversa eccentricità) potevano avere la stessa energia. Non solo, Sommerfeld considerò anche il fatto che l'atomo vive in tre dimensioni e, per questo, deve essere introdotto anche un terzo grado di libertà che contiene informazioni sull'orientazione del piano dell'orbita rispetto ad un asse z assegnato (definito, ad esempio, tramite la direzione di un qualche campo esterno). Definendo un angolo ψ di rotazione attorno a tale asse e imponendo la quantizzazione dell'integrale d'azione corrispondente

$$\oint p_{\psi} d\psi = n'' h \tag{3.61}$$

Sommerfeld si accorse che ciò era equivalente a quantizzare la proiezione del momento angolare dell'elettrone lungo l'asse z, in modo che la componente z del momento angolare poteva assumere solo valori discreti $L_z = mh/(2\pi)$, dove l'intero m poteva assumere solo i 2n + 1 valori compresi tra $-n \in n$, se nè il numero quantico azimutale.

Benché l'ipotesi di quantizzazione degli integrali d'azione sia tanto ad hoc, e apparentemente ingiustificata, quanto lo erano le ipotesi di partenza del modello di Bohr per l'atomo di idrogeno, essa contribuì ad estendere notevolmente, e sorprendentemente, le capacità predittive del modello stesso. Con i nuovi numeri quantici a disposizione si poteva cominciare a elaborare calcoli per spettri di atomi più complessi, interpretare l'effetto Zeeman (separazione di righe spettrali per atomi in campi magnetici) e l'effetto Stark (spostamento di righe spettrali per atomi in campi elettrici), e perfino includere effetti relativistici nel moto degli elettroni (struttura fine dello spettro dell'idrogeno). Con questi sviluppi il modello iniziale si trasformava nella più elaborata teoria di Bohr-Sommerfeld, che fu il momento di maggior successo di quella che oggi chiamiamo la vecchia teoria dei quanti. Fu lo strumento con cui per diversi anni si cercò di spiegare la crescente mole di fenomeni osservati nel campo della spettroscopia e della nascente fisica atomica. Ma non furono solo successi: molti problemi rimanevano aperti e sembravano irrisolvibili, e col tempo, invece di ridursi, i problemi irrisolti aumentavano. La vecchia teoria dei quanti, dopo la spinta iniziale, cominciò ad arenarsi. Nei primi anni venti, apparve chiaro che la teoria doveva essere riconsiderata a partire dalle sue stesse basi. In fondo, la sua stessa natura di ibrido tra fisica classica e *quanti* era insoddisfacente dal punto di vista epistemologico e, da lì si sarebbe dovuti partire se si voleva superare l'*impasse*.

Capitolo 4

Onde di materia

4.1 Particelle di luce: effetto Compton

La luce è costituita da onde o particelle? La domanda è tanto vecchia quanto il pensiero scientifico. Ai tempi di Newton e Huygens era uno degli argomenti di discussione più vivi. Con Maxwell si era pensato di aver risolto la questione a favore delle onde. La luce, come anche la radiazione elettromagnetica su tutto lo spettro di frequenze possibili, era rappresentabile come soluzione di un'equazione delle onde, appunto. Inoltre, esperimenti di interferenza e diffrazione ne mostravano inequivocabilmente il carattere ondulatorio.

Poi arrivano i quanti di Planck e la certezza sul comportamento ondulatorio comincia a scricchiolare, soprattutto quando Einstein applica i quanti per interpretare l'effetto fotoelettrico. In quel caso, la luce sembra comportarsi come una pioggia di particelle puntiformi che collidono con gli elettroni della superficie metallica. In uno stesso esperimento in cui la luce è generata da una lampada e la si può rifrangere in un prisma, collimare con un diaframma, sfruttandone le proprietà ondulatorie, la stessa luce manifesta un comportamento corpuscolare nel momento in cui induce l'emissione di elettroni dal metallo.

Oltre all'effetto fotoelettrico, un altro esperimento mostra il comportamento corpuscolare della luce: la diffusione Compton. Se si prende un fascio di raggi X di lunghezza d'onda assegnata e lo si fa attraversare una sostanza (gas, liquido o solido), i raggi X vengono in parte assorbiti e in parte diffusi. Nel 1923 Arthur Holly Compton mostrò che, raccogliendo i raggi X diffusi ad un certo angolo θ rispetto alla direzione incidente, la radiazione diffusa conteneva due componenti, una di lunghezza λ invariata e l'altra di lunghezza d'onda λ' maggiore. Usando uno spettrografo riuscì a misurare la differenza $\lambda' - \lambda$ in funzione della angolo di deflessione e trovò

$$\lambda' - \lambda = (0.024 \times 10^{-8} \text{ cm})(1 - \cos\theta) .$$
(4.1)

La fisica classica non è in grado di spiegare questo comportamento. Invece, se si considera il fascio di raggi X come un fascio di particelle di energia $h\nu$, con $\nu = c/\lambda$, e si tratta la diffusione come effetto di collisioni tra queste particelle con gli elettroni presenti nella sostanza attraversata, allora i conti tornano. Vediamo come.

Consideriamo un quanto di luce che collide con un singolo elettrone. Supponiamo che nella collisione il quanto di luce ceda parzialmente energia e momento all'elettrone. Dopo la collisione il quanto avrà energia minore e, di conseguenza, una lunghezza d'onda maggiore di quella iniziale. Dato che la radiazione X ha frequenza molto più grande delle frequenze tipiche della luce visibile, possiamo assumere che l'energia del quanto di radiazione sia molto più grande dell'energia tipica degli elettroni che stanno su orbite esterne degli atomi della sostanza bersaglio. In buona approssimazione possiamo trattare questi elettroni come inizialmente fermi. Dopo l'urto inelastico, gli stessi elettroni possono acquistare velocità anche grandi e, per questo, trattiamo l'urto in modo relativistico.

Consideriamo quindi un singolo urto di un quanto di radiazione con un elettrone, inizialmente fermo, nel quale il quanto di radiazione viene deflesso di un angolo θ rispetto alla direzione iniziale, mentre l'elettrone acquista una velocità **v** ad una angolo ϕ rispetto alla stessa direzione. Ora applichiamo le leggi di conservazione dell'energia e della quantità di moto, che in relatività ristretta corrispondono a eguagliare ciascuna componente del quadrivettore momento-energia prima e dopo l'urto. L'energia dell'elettrone è data E = γmc^2 , dove m è la sua massa e $\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2}$; questa energia è la somma dell'energia a riposo mc^2 e dell'energia cinetica $mc^2(\gamma - 1)$. Dunque, prima della collisione l'energia complessiva del sistema è la somma dell'energia del fotone $h\nu$ e di quella a riposo dell'elettrone mc^2 ; dopo l'urto il fotone ha energia $h\nu'$, minore di quella iniziale, e l'elettrone ha energia γmc^2 , maggiore di quella a riposo. La conservazione dell'energia impone che

$$h\nu + mc^2 = h\nu' + \frac{mc^2}{\sqrt{1 - (v/c)^2}},$$
(4.2)

ovvero

$$\frac{m^2 c^2}{1 - (v/c)^2} = \frac{1}{c^2} (h\nu - h\nu' + mc^2)^2 .$$
(4.3)

Per applicare la conservazione della quantità di moto osserviamo prima che la direzione di propagazione della radiazione e la direzione del moto dell'elettrone individuano un piano sul quale possiamo definire una coordinata orizzontale (parallela al fascio incidente) e una ortogonale. L'espressione relativistica della quantità di moto dell'elettrone è $\mathbf{p} = \gamma m \mathbf{v}$ e la sua decomposizione nelle due direzioni dà

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c}\cos\theta + \frac{mv}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}\cos\phi \tag{4.4}$$

4.1. PARTICELLE DI LUCE: EFFETTO COMPTON

е

$$0 = \frac{h\nu'}{c}\sin\theta - \frac{mv}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}\sin\phi .$$
(4.5)

Qui abbiamo usato il fatto che l'energia e la quantità di moto del quanto di radiazione sono legate dalla relazione p = E/c. Questa relazione può essere interpretata come la relazione tra l'energia e il momento trasportati da un'onda elettromagnetica classica, ma può anche essere vista come la relazione tra energia e momento relativistica per una particella di massa nulla. Infatti, in relatività ristretta energia e momento di una particella qualsiasi sono legati dalla relazione $E^2 = (mc^2)^2 + c^2p^2$, da cui segue p = E/c se m = 0.

Le ultime due equazioni possono essere riscritte così:

$$\frac{m^2 v^2}{1 - (v/c)^2} \cos^2 \phi = \left(\frac{h\nu}{c} - \frac{h\nu'}{c} \cos\theta\right)^2 \tag{4.6}$$

е

$$\frac{m^2 v^2}{1 - (v/c)^2} \sin^2 \phi = \left(\frac{h\nu'}{c} \sin \theta\right)^2 \tag{4.7}$$

che sommate danno

$$\frac{m^2 v^2}{1 - (v/c)^2} = \left(\frac{h\nu}{c}\right)^2 + \left(\frac{h\nu'}{c}\right)^2 - \frac{2h^2\nu\nu'}{c^2}\cos\theta .$$
(4.8)

Sottraendo questa equazione all'equazione (4.3) otteniamo

$$m^{2}c^{2} = \frac{1}{c^{2}}(h\nu - h\nu' + mc^{2})^{2} - \left(\frac{h\nu}{c}\right)^{2} - \left(\frac{h\nu'}{c}\right)^{2} + \frac{2h^{2}\nu\nu'}{c^{2}}\cos\theta , \quad (4.9)$$

da cui

$$\frac{\nu - \nu'}{\nu\nu'} = \frac{h}{mc^2} (1 - \cos\theta)$$
(4.10)

ovvero

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{mc} (1 - \cos \theta) . \qquad (4.11)$$

Inserendo i valori numerici noti per h, c e la massa a riposo dell'elettrone m, la costante di proporzionalità è proprio $h/(mc) = 0.024 \times 10^{-8}$ cm in accordo con i dati sperimentali. Il modello funziona!

La conseguenza principale è che in questo esperimento di diffusione i quanti di radiazione si comportano come particelle di massa a riposo nulla, che viaggiano a velocità c e hanno energia $h\nu$.

Tra l'altro, in quello stesso anno, il fisico indiano Bose stava lavorando alla teoria del corpo nero proprio avendo in mente un gas di particelle di luce, di massa a riposo nulla, create e distrutte dall'interazione con le pareti della cavità. Il modello di Bose introduceva una nuova statistica per il calcolo delle proprietà di tale gas, che dava gli stessi risultati della formula di Planck per la distribuzione spettrale della densità di energia della radiazione, ma che comportava una pittura fisica assai diversa.

Mettendo insieme questi fatti, appare evidente che a metà degli anni '20 nessuno poteva ancora rispondere in modo univoco alla domanda iniziale, se la luce fosse costituita da particelle o da onde. La risposta al più avrebbe potuto essere: dipende da cosa si osserva e da come si osserva.

4.2 Onde di materia: l'elettrone di de Broglie

Se per la luce permanevano dubbi sulla natura corpuscolare o ondulatoria, per le particelle materiali, quelle dotate di massa e che costituivano la materia stessa, nessuno avrebbe osato mettere in discussione il fatto che una particella è una particella e non è un'onda. Il modello di Bohr considerava particelle puntiformi che si muovono su traiettorie ben definite; gli atomi della teoria cinetica dei gas sono particelle che si agitano termicamente, gli elettroni nei tubi catodici sono tante minuscole cariche che possiamo guidare su traiettorie a piacere con campi elettrici e magnetici seguendo le leggi classiche; e così via. Nella vecchia teoria dei quanti, l'unica assunzione in più che facciamo è che esistono regole di quantizzazione per certe quantità, come l'energia degli stati stazionari di un atomo, o il loro momento angolare. Il problema principale di questi modelli, tuttavia, rimane il fatto che sono in accordo con i dati sperimentali solo per classi limitate di proprietà osservabili, come ad esempio lo spettro di atomi semplici, ma non con altre. E questa insoddisfacente capacità predittiva era accompagnata anche da una più profonda insoddisfazione per la fragilità, diciamo così, epistemologica della teoria: le ipotesi di partenza erano troppo artificiose e la teoria nel suo insieme appariva come un inconsistente collage di fisica classica e assunzioni arbitrarie.

Giusto per dare un assaggio di qual era la situazione, possiamo citare un passaggio di una lettera scritta da Wolfgang Pauli ad un collega nella primavera del 1925: - In questo momento la fisica è ancora una volta nella confusione più completa, in ogni caso è troppo difficile per me e io vorrei essere un attore comico del cinema o qualcosa del genere e non aver mai sentito parlare di fisica. Spero solo che Bohr ci salvi con qualche nuova idea -. Ma Bohr non aveva buone idee in quel momento. Il suo vecchio modello arrancava con difficoltà. Assieme a Kramers e Slater, aveva da poco introdotto una variante del modello allo scopo di tamponare le falle; ma in questa nuova versione, che pure ebbe un significativo, seppur breve successo, comparivano oscillatori virtuali, la cui natura fisica non era chiara e che implicavano un carattere statistico delle predizioni sul comportamento degli elettroni. Il modello sembrava funzionare

bene, ma dal punto di vista concettuale creava ulteriore disorientamento. Bohr non aveva nuove idee migliori di quella.

Furono altri, tra il 1924 e il 1926, ad individuare nuovi percorsi per superare le paludi. Un percorso fu quello iniziato da Heisenberg, l'altro quello iniziato da de Broglie. Entrambi i percorsi portarono nel giro di pochi mesi alle equazioni che formano il nucleo di una nuova teoria, la meccanica quantistica. Un punto di partenza comune era il mettere in discussione le traiettorie classiche degli elettroni in un atomo. Nel primo caso, quello di Werner Heisenberg, la rinuncia alle traiettorie segue da un principio metodologico: le grandezze che entrano in una teoria fisica devono essere osservabili; le traiettorie degli elettroni degli atomi non lo sono e, quindi, vanno escluse dalla teoria; ciò che si misura sono le frequenze della luce emessa e assorbita e solo con queste dobbiamo risalire ad altre quantità osservabili e alle relazioni che intercorrono tra loro. Così facendo, nel 1925 Heisenberg approda a quella che verrà chiamata *meccanica matriciale.* Nel secondo caso, quello di Louis de Broglie, ciò che viene messo in discussione è la natura corpuscolare dell'elettrone, che verrà sostituito con un'onda; questa idea diventerà la base su cui venne costruita, nel giro di pochi mesi la meccanica ondulatoria, che avrà come punto di snodo l'equazione scritta da Erwin Schrödinger nel 1926. Meccanica ondulatoria e meccanica matriciale sono equivalenti nei risultati e, opportunamente riformulate, confluiranno in quella che oggi chiamiamo meccanica quantistica. Di seguito seguiamo il percorso che parte da de Broglie.

Partiamo da un'onda generica in una dimensione. La grandezza che oscilla, qualunque essa sia, può essere descritta da funzioni del tipo $\exp[i(kx - \omega t)]$, dove $k = 2\pi/\lambda$ è il vettore d'onda e $\omega = 2\pi\nu$ è la pulsazione. Le grandezze ω e k sono tipiche di un comportamento ondulatorio. Una particella invece è caratterizzata dall'avere una certa energia E e una quantità di moto p. Nel caso della radiazione elettromagnetica, in cui ad oscillare è il campo elettromagnetico, abbiamo visto che l'energia E di un quanto di radiazione (inteso come particella) è legata alla pulsazione ω della radiazione stessa (intesa come onda) da $E = h\nu = (h/2\pi)\omega$. D'altra parte, essendo p = E/c si ha anche $p = h\nu/c = h/\lambda = (h/2\pi)k$. Per comodità introduciamo una nuova costante $\hbar = h/(2\pi)$ e scriviamo

$$E = \hbar\omega \tag{4.12}$$

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \,. \tag{4.13}$$

dove abbiamo anche generalizzato al caso tridimensionale, usando i vettori per ${\bf p}$ e ${\bf k}.$

Questo mescolamento di grandezze tipiche di particelle e di onde che si ha con la radiazione elettromagnetica può turbare. Invece di cercare una soluzione al turbamento, chiediamoci piuttosto se non sia il caso di estendere lo stesso mescolamento anche al caso delle particelle materiali. In particolare supponiamo di poter associare ad una particella di massa m, energia E e quantità di moto \mathbf{p} , anche una qualche onda di pulsazione ω e vettore d'onda \mathbf{k} . Nulla sapendo di quest'onda, cerchiamo semplicemente di scrivere le relazioni tra le grandezze in gioco. De Broglie fece un ragionamento sulla base della relatività einsteiniana, secondo la quale le leggi fisiche che coinvolgono energia e quantità di moto devono essere equazioni scritte in termini del quadrivettore energia-momento ($E/c, \mathbf{p}$). Nel caso dei quanti di radiazione, il comportamento ambivalente corpuscolare-ondulatorio porta a scrivere

$$\left(\frac{E}{c}, \mathbf{p}\right) = \hbar\left(\frac{\omega}{c}, \mathbf{k}\right) \tag{4.14}$$

De Broglie ipotizzò che dovesse valere la stessa relazione anche per le particelle materiali. In altri termini, se l'energia di una particella è discretizzata secondo una regola di quantizzazione del tipo $E = \hbar \omega$, come ad esempio l'energia degli elettroni negli atomi, allora deve esistere un vettore d'onda **k**, associato alla stessa particella, in modo che valga la relazione (4.14).

Il significato di ω e di **k** non è ancora chiaro, né conosciamo la natura dell'onda in questione. Tuttavia, seguendo questa pista si arriva subito ad un risultato interessante. Immaginiamo che l'elettrone dell'atomo di idrogeno si muova su un orbita stazionaria di raggio r. De Broglie pensò a cosa succede se rimpiazziamo l'elettrone con un'onda delocalizzata su tutta l'orbita. Affinché lo stato sia stazionario, la condizione da soddisfare è che l'onda torni ad assumere la stessa fase quando si percorre un giro completo; questo è equivalente a cercare i modi normali di vibrazione di una corda di lunghezza $2\pi r$, imponendo condizioni periodiche al contorno. Il risultato è che la circonferenza deve essere un numero intero di lunghezze d'onda,

$$2\pi r = n\lambda = n\frac{2\pi}{k} . \tag{4.15}$$

Ora usiamo la relazione $p = \hbar k$ ipotizzata in (4.14), dove p è la quantità di moto tangenziale all'orbita, e troviamo

$$2\pi r = n \frac{2\pi\hbar}{p} , \qquad (4.16)$$

da cui

$$pr = n\hbar . (4.17)$$

Ma L = pr è il momento angolare dell'elettrone, e dunque

$$L = n\hbar , \qquad (4.18)$$

che è la regola di quantizzazione alla base del modello di Bohr. Qui è stata ottenuta come conseguenza della condizione di stazionarietà di un'onda sulla circonferenza. Resta da chiarire quale sia il significato di quest'onda.

Per inciso, va detto che il ragionamento di de Broglie era più complesso e coinvolgeva analogie con l'ottica geometrica. Nel caso della radiazione, de Broglie ragionava in termini di un "quanto", assimilabile ad una particella, accompagnato da un'onda che ne determinava il comportamento ondulatorio. L'onda seguiva il percorso fissato dalle leggi dell'ottica, mentre il "quanto" produceva gli effetti corpuscolari. In questa visione c'era qualche problema da risolvere; ad esempio, occorreva stabilire il legame tra la frequenza associata al moto periodico "interno" al quanto (quello che fissa il valore della sua energia $h\nu$) e la frequenza dell'onda che lo accompagna (che invece ne fissa le proprietà ottiche, ondulatorie); per risolvere questo problema de Broglie introdusse un concetto di "armonia di fase" e usò l'analogia tra due principi variazionali, quello di Maupertuis per il moto di una particella e quello di Fermat per il cammino ottico della luce. Inoltre, per de Broglie il quanto di radiazione aveva una massa a riposo piccola, ma non nulla. Ma il passo più importante che fece de Broglie, che lo rese giustamente famoso, fu quello di estendere questi ragionamenti al caso delle particelle come l'elettrone, introducendo l'idea di un'onda che accompagna l'elettrone nel suo moto. Queste furono poi le basi dei ragionamenti ulteriori fatti da Schrödinger. Il dettaglio di questi percorsi concettuali riguarda più la storia della fisica che la fisica in quanto tale. Alla fine, quello che conta, è stabilire quali sono i fondamenti della nuova teoria che sta emergendo, in termini di principi, leggi e predizioni di fatti osservabili, piuttosto che il significato e il valore delle congetture e dei ragionamenti euristici utilizzati nella sua formulazione iniziale. Anche perché, come capita spesso, alcune delle idee iniziali che portano alla teoria corretta, si rivelano sbagliate a posteriori.

4.3 Pacchetti di onde

Una differenza apparentemente incolmabile tra particelle e onde sta nel fatto che le onde sono delocalizzate nello spazio mentre le particelle, per loro natura, sono localizzate. In realtà, se è vero che un'onda monocromatica è una funzione che occupa tutto lo spazio, nulla ci vieta di generare funzioni localizzate entro regioni anche piccole dello spazio usando combinazioni lineari di onde di diversa lunghezza d'onda. Ad esempio, in una dimensione, una funzione del tipo

$$f(x) = \sum_{j} g_j \cos(k_j x) \tag{4.19}$$

oppure

$$f(x) = \sum_{j} g_j e^{ik_j x} \tag{4.20}$$

potrebbe essere significativamente diversa da zero solo in una regione limitata dello spazio, se le ampiezze g_i vengono scelte opportunamente. Possiamo anche

lavorare con gli integrali e scrivere

$$f(x) = \int dk \ g(k)e^{ikx} \tag{4.21}$$

e l'analoga espressione in tre dimensioni

$$f(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{k} \ g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \ . \tag{4.22}$$

Un esempio standard è quello della funzione gaussiana. Se

$$g(k) = e^{-\frac{\alpha^2}{2}(k-k_0)^2}, \qquad (4.23)$$

con $\alpha \in k_0$ costanti assegnati, allora

$$f(x) = \int dk \ e^{-\frac{\alpha^2}{2}(k-k_0)^2} e^{ikx} = e^{ik_0x} \int dk \ e^{-\frac{\alpha^2}{2}(k-k_0)^2} e^{i(k-k_0)x} \,. \tag{4.24}$$

Cambiamo la variabile di integrazione introducendo $k' = k - k_0$:

$$f(x) = e^{ik_0x} \int dk' \ e^{-\frac{\alpha^2 k'^2}{2}} e^{ik'x} = e^{ik_0x} \int dk' \ e^{-\frac{\alpha^2}{2}(k'^2 - 2ik'x/\alpha^2)}$$

e moltiplichiamo e dividiamo per il fattore $\exp[-x^2/(2\alpha^2)]$, in modo che l'esponente nell'integrale possa essere scritto come un quadrato di un binomio,

$$f(x) = e^{ik_0x} e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}} \int dk' \ e^{-\frac{\alpha^2}{2}(k'-ix/\alpha^2)^2} = \frac{\sqrt{2}}{\alpha} e^{ik_0x} e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}} \int dq \ e^{-q^2}, \quad (4.25)$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo introdotto una nuova variabile q. L'integrale da $-\infty$ a $+\infty$ della gaussiana vale $\sqrt{\pi}$, e quindi otteniamo

$$f(x) = \frac{\sqrt{2\pi}}{\alpha} e^{ik_0 x} e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}$$
(4.26)

Confrontiamo il modulo quadro della funzione g(k) con il modulo quadro della funzione f(x):

$$|g(k)|^2 = e^{-\alpha^2 (k-k_0)^2} , \qquad (4.27)$$

$$|f(x)|^{2} = \frac{2\pi}{\alpha^{2}} e^{-\frac{x^{2}}{\alpha^{2}}} .$$
(4.28)

Il primo corrisponde ad una funzione gaussiana nello spazio dei vettori d'onda k, centrata in k_0 e con larghezza Δk proporzionale a $1/\alpha$. Il secondo è ancora una funzione gaussiana, stavolta nello spazio delle coordinate x, di larghezza Δx proporzionale a α .

4.3. PACCHETTI DI ONDE

La funzione f(x) così ottenuta, può essere identificata come un pacchetto d'onde, essendo il risultato di una combinazione lineare di onde con diversi vettori d'onda k. Il pacchetto d'onde gaussiano risulta essere tanto più localizzato nello spazio delle coordinate (piccolo Δx) quanto più è delocalizzato nello spazio dei vettori d'onda (grande Δk), ed è importante notare che il prodotto delle larghezze delle funzioni nei due spazi è una costante dell'ordine dell'unità:

$$\Delta x \Delta k = \mathcal{O}(1) . \tag{4.29}$$

Notiamo poi che possiamo ricalcolare la funzione g(k) utilizzando la funzione f(x) data in (4.26), tramite l'integrale

$$g(k) = \frac{1}{2\pi} \int dx \ f(x)e^{-ikx} \ . \tag{4.30}$$

I passaggi sono tali e quali a prima. Gli integrali (4.21) e (4.30) rappresentano quindi trasformazioni dallo spazio delle coordinate allo spazio dei vettori d'onda e viceversa. Per rendere più simmetrica la trasformazione possiamo scaricare la costante $\sqrt{2\pi}$ metà per parte e riscrivere le trasformazioni in questo modo

$$g(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dx \ f(x) e^{-ikx}$$
 (4.31)

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk \ g(k) e^{ikx} ,$$
 (4.32)

e le stesse in tre dimensioni diventano

$$g(\mathbf{k}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\mathbf{r} \ f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$
(4.33)

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d\mathbf{k} \ g(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} .$$
(4.34)

Queste si chiamano *trasformate di Fourier* e dovrebbero essere già note agli studenti di questo corso. Immagino sia anche noto il fatto che le trasformate di Fourier si applicano solo a funzioni a quadrato sommabile, che sono le funzioni per le quali esiste ed è finito l'integrale

$$||f||^{2} = \int dx \ |f(x)|^{2} , \qquad (4.35)$$

dove la quantità ||f|| è detta *norma* della funzione. Per tali funzioni la trasformata non solo esiste, ma conserva pure la norma:

$$||f||^2 = ||g||^2 . (4.36)$$

Dunque, avendo a disposizione funzioni a quadrato sommabili, non solo gaussiane, possiamo passare da uno spazio all'altro in modo semplice. Questo ci assicura che possiamo costruire pacchetti d'onda localizzati entro un certo Δx , combinando linearmente onde con vettore d'onda entra un intervallo Δk , e sapendo che $\Delta x \Delta k = O(1)$.

Una singola onda monocromatica è un'ente fisico completamente delocalizzato nello spazio. Tuttavia una combinazione opportuna di onde può essere invece localizzata entro una regione limitata di spazio, a cui possiamo associare una posizione. Ma possiamo trattare questo *pacchetto d'onde* come fosse una particella? Qui vediamo come possiamo assegnargli anche una velocità.

Ad un'onda monocromatica possiamo associare una fase $(kx - \omega t)$. I punti che si trovano alla stessa fase obbediscono alla semplice equazione $kx - \omega t = a$, dove a è una costante. Dunque, un punto di fase assegnata si muove nello spazio secondo la legge oraria $x = (\omega/k)t + \text{costante}$, che corrisponde ad un moto uniforme di velocità $v_f = \omega/k$. Questa si chiama velocità di fase.

Se abbiamo un pacchetto d'onde, in una dimensione, rappresentato in un certo istante da una funzione f(x) a quadrato sommabile, allora la sua evoluzione temporale può essere scritta così:

$$f(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk \ g(k) e^{i(kx - \omega(k)t)} , \qquad (4.37)$$

dove abbiamo tenuto conto del fatto che ogni onda che compone il pacchetto, oltre ad avere un k diverso, avrà anche una pulsazione ω diversa. La relazione tra la pulsazione e il vettore d'onda $\omega = \omega(k)$ si chiama *relazione di dispersione*, e dipende dal tipo di onde considerate.

Ora, supponiamo che il pacchetto sia costituito da onde in un intervallo di vettori d'onda Δk tale che la funzione $\omega(k)$ vari di poco entro quell'intervallo. In tal caso, per tutte le onde del pacchetto possiamo usare l'espansione al primo ordine

$$\omega(k) \simeq \omega(k_0) + \left(\frac{d\omega}{dk}\right)_{k_0} (k - k_0) , \qquad (4.38)$$

essendo k_0 il centro del pacchetto nello spazio dei vettori d'onda. Allora possiamo scrivere

$$f(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk \ g(k) e^{i[kx - \omega(k_0)t - (\frac{d\omega}{dk})_{k_0}(k - k_0)t]} \ . \tag{4.39}$$

Chiamiamo $\omega_0 = \omega(k_0)$ e

$$v_g = (d\omega/dk)_{k_0} \tag{4.40}$$

e scriviamo

$$f(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int dk \ g(k) e^{i[kx - \omega_0 t - v_g(k - k_0)t]} , \qquad (4.41)$$

4.4. L'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

ovvero

$$f(x,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i[\omega_0 - v_g k_0]t} \int dk \ g(k) e^{ik(x - v_g t)} , \qquad (4.42)$$

il cui modulo quadro vale

$$|f(x,t)|^{2} = \frac{1}{2\pi} \left| \int dk \ g(k)e^{ik(x-v_{g}t)} \right|^{2}.$$
(4.43)

Dunque t e x entrano in questa funzione nella combinazione $\tilde{x} = x - v_g t$ e questo significa che il pacchetto d'onde trasla nello spazio con velocità v_g . Questa si chiama velocità di gruppo. Per pacchetti che si muovono in tre dimensioni, la relazione di dispersione sarà della forma $\omega = \omega(\mathbf{k})$ e la sua espansione al primo ordine sarà

$$\omega(\mathbf{k}) \simeq \omega(\mathbf{k}_0) + (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \nabla_{\mathbf{k}} \omega , \qquad (4.44)$$

da cui la velocità di gruppo

$$v_g = \nabla_{\mathbf{k}} \omega . \tag{4.45}$$

Il concetto di velocità di gruppo era ben noto nella fisica classica, sia per la descrizione della propagazione del suono nei mezzi continui che per la propagazione della luce in mezzi trasparenti non omogenei. La definizione di relazione di dispersione viene proprio da lì. Notiamo anche che nel caso in cui la relazione di dispersione sia $\omega = ck$, dove $c = \omega/k$ è una velocità di fase indipendente da k, allora la velocità di gruppo coincide con la velocità di fase, ogni onda trasla allo stesso modo delle altre e l'intero pacchetto trasla nello spazio senza modificare la sua forma. Questa è la situazione della propagazione del suono o della luce in mezzi cosiddetti non-dispersivi, ma è solo un caso particolare e non è necessariamente quello che ci interessa qui.

4.4 L'equazione di Schrödinger

In fisica classica quando si parla di onde si intende che esiste una qualche grandezza fisica nota, misurabile, che oscilla periodicamente nello spazio e nel tempo; la grandezza in questione, da un punto di vista teorico, sarà scrivibile come soluzione di un'equazione differenziale lineare detta equazione delle onde. Questo vale per le onde di pressione in un gas (suono), o per i campi elettrici e magnetici prodotti da cariche in movimento, o per l'altezza della superficie di un liquido in un campo di gravità, e così via. Nella teoria che stiamo formulando, invece, non abbiamo idea di quali siano queste grandezze che oscillano, nè conosciamo l'equazione che governa la loro propagazione. Il nostro punto di partenza è l'idea, ancora piuttosto vaga, di de Broglie.

L'idea di de Broglie era nota ad Einstein. Lo stesso Einstein aveva ricevuto, nel 1924, anche l'articolo del fisico indiano Bose sulla statistica dei quanti

di radiazione nel corpo nero. Einstein lo tradusse dall'inglese al tedesco per conto della rivista Annalen der Physik e lo trovò interessante proprio perché, combinato con l'idea di de Broglie, gli ispirò la possibilità di trattare anche gli atomi di un gas ideale con la stessa statistica, associando anche ad essi una natura duale corpuscolare e ondulatoria, come per la radiazione. Ne venne fuori un articolo, pubblicato lo stesso anno su quella che divenne la statistica di Bose-Einstein, in cui si suggeriva che, a temperature sufficientemente basse, gli atomi dovessero comportarsi come onde che si sovrappongono spazialmente, dando luogo a fenomeni nuovi, ancora da osservare. L'idea era a livello di pura speculazione teorica, ma Debye, che seguiva con attenzione gli sviluppi in quel campo e conosceva i lavori di Einstein, suggerì a Erwin Schrödinger di dare un'occhiata al lavoro di de Broglie e farne una presentazione in un incontro di gruppo. Schrödinger si mise al lavoro inizialmente con scetticismo e poi con crescente fervore. Dopo l'incontro di gruppo, Debye gli suggerì di cercare un'equazione per le onde di materia, che fosse compatibile con l'idea di de Broglie e, possibilmente, descrivesse correttamente gli atomi superando le difficoltà del modello di Bohr. Non male come compito! Schrödinger si rifugiò sulle Alpi e, nel giro di qualche settimana, risolse il problema.

Qui presentiamo un ragionamento molto semplificato rispetto a quello originale di Schrödinger, che ci basta per arrivare all'equazione che cerchiamo. Più oltre accenneremo anche al suo percorso completo. Per procedere usiamo come guida il principio di corrispondenza. In particolare, vogliamo che le "onde di materia", qualunque cosa siano, siano tali da garantirci gli stessi risultati della fisica classica nel limite in cui il moto della particella è in accordo con essa.

Prendiamo come caso guida quello di una particella libera che si muove nello spazio con una certa velocità \mathbf{v} . Usiamo le idee elaborate nella sezione precedente riguardo alle trasformate di Fourier per associare alla particella un pacchetto d'onde. Poi ragioniamo sull'energia e la quantità di moto della particella come faceva de Broglie: dunque assumiamo che per le onde che compongono il pacchetto valgano le relazioni

$$E = \hbar\omega \tag{4.46}$$

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} . \tag{4.47}$$

Assumiamo di trovarci nel limite in cui vale anche la fisica classica: quindi il pacchetto deve essere sufficientemente localizzato da assomigliare ad una particella libera classica per cui vale

$$E = \frac{p^2}{2m}$$
 (4.48)

done m è la massa della particella. Usando ω e k possiamo riscrivere l'energia della particella in questo modo

$$\hbar\omega = \frac{|\hbar \mathbf{k}|^2}{2m} \,, \tag{4.49}$$

da cui

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \,. \tag{4.50}$$

Ora usiamo la definizione di velocità di gruppo per scrivere

$$v_g = \nabla_{\mathbf{k}}\omega = \frac{\hbar}{2m}\nabla_{\mathbf{k}}k^2 = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} = \frac{\mathbf{p}}{m} = \mathbf{v}.$$
(4.51)

Abbiamo trovato che la velocità di gruppo del pacchetto è proprio uguale alla velocità classica della particella: $\mathbf{v}_g = \mathbf{v}$. Fin qui l'analogia tra particella e pacchetto d'onde funziona.

Facciamo un passo ulteriore e chiediamoci quale può essere l'equazione che le onde del pacchetto devono soddisfare affinché la relazione di dispersione sia la (4.50). A tale scopo consideriamo una singola onda monocromatica di pulsazione ω e vettore d'onda **k**. Date le relazioni di de Broglie, possiamo scrivere per l'energia

$$Ee^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} = \hbar\omega e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} , \qquad (4.52)$$

e per la quantità di moto lungo x

$$p_x e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} = \hbar k_x e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} , \qquad (4.53)$$

e relazioni analoghe per p_y
e $p_z.$ Per il quadrato della quantità di moto vale dunque

$$p^2 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} = -\hbar^2 \nabla^2 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} , \qquad (4.54)$$

e se vogliamo che valga la $E = p^2/(2m)$ deve valere l'equazione

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)} .$$
(4.55)

Questa equazione ci dà, per costruzione, la giusta relazione di dispersione. Ora notiamo che l'equazione differenziale è lineare e, dunque, se due o più onde sono soluzioni, anche una loro combinazione lineare è ancora soluzione. Prendiamo dunque una funzione generica $\Psi(\mathbf{r}, t)$ in questa forma

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int d\mathbf{k} \ g(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$$
(4.56)

dove $g(\mathbf{k})$ sono ampiezze nello spazio dei vettori d'onda. Allora questa funzione Ψ , che chiamiamo *funzione d'onda*, soddisfa l'equazione

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t) . \qquad (4.57)$$

Questa è l'equazione di Schrödinger per particelle libere.

Consideriamo ora una particella, non più libera, ma che si muova in un campo statico di forze conservative a cui corrisponde un'energia potenziale $V(\mathbf{r})$ indipendente dal tempo. La sua energia sarà

$$E = H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r})$$
(4.58)

dove abbiamo introdotto anche la funzione di Hamilton H. Dato che nel caso della particella libera il termine di destra dell'equazione (4.57) veniva dall'hamiltoniano libero $H = p^2/(2m)$, viene naturale l'idea di generalizzare quell'equazione aggiungendo a destra anche l'energia potenziale in questo modo

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\Psi(\mathbf{r},t) . \qquad (4.59)$$

Questa è l'equazione di Schrödinger. Risolvendola nel caso di un elettrone soggetto ad un potenziale coulombiano $V(\mathbf{r}) = -e^2/r$, Schrödinger trovò un perfetto accordo con i livelli energetici previsti da Bohr per l'atomo di idrogeno! Non solo, nell'arco di poche settimane, si calcolò le soluzioni nel caso di un oscillatore armonico, cioè una particella in un potenziale parabolico $(1/2)m\omega^2 x^2$, e mostrò che i livelli di energia ammessi erano discretizzati in multipli di $\hbar\omega$, consistentemente con l'idea iniziale di Planck per il corpo nero e con il modello di Einstein per il calore specifico dei solidi. Poi si calcolò i livelli di energia di un rotore rigido, come modello per le molecole biatomiche. E questo fu solo l'inizio.

E molto importante sottolineare che ciò che abbiamo fatto qui sopra non è la derivazione di una legge fisica a partire da leggi note. Al contrario, se l'equazione che abbiamo scritto rappresenta una qualche legge fisica, essa è piuttosto in contrasto con le leggi esistenti. L'aver scritto l'equazione (4.59) segue da congetture e analogie basate sul possibile comportamento ondulatorio delle particelle materiali suggerito da de Broglie. Tutto quello che si può dire a questo livello è che l'equazione è consistente con la fisica classica nello spirito del principio di corrispondenza applicato a pacchetti d'onde la cui forma matematica è espressa da una funzione $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Questa pittura fisica, centrata sul concetto di pacchetto d'onde, potrebbe essere anche abbandonata a posteriori qualora si arrivi a precisare meglio il significato della funzione Ψ in relazione a grandezze osservabili indipendentemente dal limite classico. Così facendo,

4.4. L'EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

l'idea di pacchetto d'onde perderà rilevanza e la teoria avrà a che fare semplicemente con la funzione Ψ , che chiameremo *funzione d'onda*, sia che questa abbia la forma di un pacchetto d'onde, sia che non ce l'abbia.

Una seconda osservazione interessante è che l'equazione di Schrödinger è equivalente alla relazione classica $E\Psi = H\Psi$, con la funzione di Hamilton data da $H = p^2/(2m) + V$, se si sostituiscono le grandezze scalari E e **p** con operatori differenziali in questo modo

$$\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}}$$
 (4.60)

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad \rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \;. \tag{4.61}$$

Va sottolineato che le grandezze a sinistra sono scalari (numeri) mentre quelle a destra sono operatori che agiscono su funzioni complesse. È la prima volta che troviamo grandezze fisiche associate ad operatori. Questo cambia la struttura formale della teoria rispetto alla fisica classica e pone anche un nuovo problema. In fisica classica una grandezza è definita tramite procedure di misura; la misura ha come esito numeri reali; dunque le grandezze fisiche sono numeri e possono entrare nelle leggi fisiche come tali; quindi le leggi sono relazioni tra funzioni reali di variabili reali. Qui invece abbiamo una legge fisica in cui alcune grandezze (energia e quantità di moto) entrano nella forma di operatori che agiscono in uno spazio di funzioni complesse, e il problema è il seguente: dato che la misura di energia e di quantità di moto, come in ogni processo di misura sperimentale, fornirà numeri reali, espressi in J o in Kg m/s, qual è il legame tra questi numeri (l'esito della misura) e le grandezze fisiche che entrano nelle leggi (operatori)?

Una terza osservazione è che l'equazione (4.59) è non-relativistica, nel senso che descrive la fisica di particelle soggette alle leggi di trasformazione di Galileo, non quelle di Lorentz della relatività einsteiniana. Questo segue dal fatto che siamo partiti dalla dinamica newtoniana, in cui $E = H = p^2/(2m) + V$. Vorrà dire che l'equazione potrà essere usata per descrivere la dinamica di particelle classiche di massa m che si muovono a velocità non troppo vicina alla velocità della luce c. Volendo ottenere una descrizione ondulatoria anche in regime relativistico, avremmo dovuto scrivere tutto in termini di quadrivettori spaziotempo (ct, \mathbf{r}) e questo porrebbe un vincolo in più alla forma delle equazioni. Una conseguenza, ad esempio, è che nell'equazione delle onde non potrebbero comparire derivate temporali e spaziali di ordine diverso: se l'equazione è del secondo ordine in \mathbf{r} , allora deve essere al secondo ordine anche in t. Ma questo non accade nella (4.59). Nel caso relativistico avremmo potuto iniziare da $E^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2$ e ragionare allo stesso modo. Qui non occorre farlo e, per il momento non è necessario complicarsi la vita. Per inciso, de Broglie la pensava diversamente, dato che riteneva la natura ondulatoria della materia intrinsecamente connessa alla relatività ristretta di Einstein, e per questo si complicò inutilmente la vita per anni.

Infine, osserviamo che l'equazione di Schrödinger, essendo del primo ordine in t, è deterministica nell'evoluzione della funzione d'onda Ψ : data la Ψ in un istante iniziale generico, l'evoluzione successiva è fissata in modo univoco. Per convincersene basta riscriverla in termini di incrementi infinitesimi

$$\Psi(\mathbf{r}, t+dt) = \Psi(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}, t) dt$$
(4.62)

e notare che il membro di destra, calcolato al tempo t, determina interamente la Ψ al tempo successivo. Questo è un requisito per ogni equazione del moto sensata; vogliamo infatti che la Ψ definisca in modo completo la dinamica di una particella, o di un sistema fisico, e vogliamo che tutte le predizioni sul comportamento futuro siano deducibili dalla conoscenza dello stato iniziale. Rimane tuttavia aperto il problema, già accennato sopra, di come si faccia operativamente a legare la Ψ all'esito di misure di grandezze fisiche.

Prima di passare oltre, ricordiamo ancora una volta (meglio insistere fino a che il concetto si fissa bene in testa) che l'equazione di Schrödinger (4.59) rappresenta, a questo livello, solo una congettura e non è una conseguenza di altri principi o leggi all'interno di una teoria preesistente. Il suo ruolo e il suo significato all'interno della nuova teoria che andiamo a formulare rimane ancora da chiarire.

4.5 Maupertuis, Fermat, Schrödinger

Se avete fretta di arrivare al significato fisico della Ψ potete saltare questa sezione. Qui si racconta più in dettaglio (ma ancora in forma semplificata rispetto all'originale) il modo con cui Schrödinger arrivò alla sua equazione passando attraverso l'analogia con l'ottica geometrica. Il ragionamento è più complicato di quello precedente ma rende meglio l'idea del dualismo tra particelle e onde. Si passa per due principi noti in meccanica classica, quello di Maupertuis per il moto di una particella e quello di Fermat per la propagazione di un raggio di luce, come già aveva fatto de Broglie. Cominciamo dal primo.

Dalla meccanica analitica sappiamo che il moto di una particella può essere descritto usando principi variazionali in termini di funzioni delle coordinate q e delle velocità \dot{q} , come la funzione di Lagrange, o delle coordinate e i momenti coniugati p, come la funzione di Hamilton. Ad esempio, il moto che la natura realizza per una particella che si muove da A a B è quello che rende stazionario l'integrale d'azione

$$\delta \int_{t_A}^{t_B} dt \ \mathcal{L}(\dot{q}(t), q(t), t) = 0 \tag{4.63}$$
dove \mathcal{L} è la funzione di Lagrange che descrive il sistema. Rendere stazionario questo integrale è infatti equivalente a risolvere l'equazione di Lagrange, che a sua volta è una riformulazione delle leggi di Newton. Lo stesso principio può essere scritto in termini della funzione di Hamilton H in questo modo

$$\delta \int_{t_A}^{t_B} dt \, \left[\sum_j p_j(t) \dot{q}_j(t) - H(q(t), p(t), t) \right] = 0 \tag{4.64}$$

dove la somma è fatta sui gradi di libertà del sistema. Se H non dipende esplicitamente dal tempo, allora possiamo scrivere

$$E = H(q(t), p(t)) \tag{4.65}$$

dove E è l'energia del sistema ed è costante, in modo che $\delta H(q(t), p(t)) = 0$. Allora il principio variazionale (4.64) diventa

$$\delta \int_{t_A}^{t_B} dt \ \sum_j p_j(t) \dot{q}_j(t) = 0 \tag{4.66}$$

che per una singola particella che si muove in tre dimensioni può essere scritto così:

$$\delta \int_{t_A}^{t_B} dt \ \mathbf{p} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} = 0 \tag{4.67}$$

ovvero

$$\delta \int_{A}^{B} \mathbf{p} \cdot d\mathbf{r} = 0 , \qquad (4.68)$$

e questo è noto come principio di Maupertuis. La traiettoria di una particella in un campo conservativo, con energia costante, è quella che rende stazionario questo integrale. Lo possiamo riscrivere in termini dello spostamento ds misurato lungo la traiettoria in questo modo

$$\delta \int_{A}^{B} p \, ds = 0 \quad , \tag{4.69}$$

che nel caso di una particella con energia potenziale $V(\mathbf{r})$ diventa

$$\delta \int_{A}^{B} \sqrt{2m[E - V(\mathbf{r})]} \, ds = 0 \,. \tag{4.70}$$

La vera traiettoria, tra le infinite possibili, è quella che soddisfa questa condizione di stazionarietà.

Ora passiamo all'ottica geometrica. Studiando la propagazione di onde in mezzi dispersivi, Fermat aveva formulato il seguente principio: il percorso di un raggio luminoso che passa per due punti A e B attraversando un mezzo di indice di rifrazione $n(\mathbf{r})$ è dato dalla curva che soddisfa la condizione

$$\delta \int_{A}^{B} ds \ n(\mathbf{r}) = 0 \ . \tag{4.71}$$

L'integrale si chiama cammino ottico. Possiamo anche usare la relazione nota tra l'indice di rifrazione e la velocità di fase v_f dell'onda luminosa, $n = c/v_f$, dove c è la velocità della luce nel vuoto. Per un'onda monocromatica di pulsazione ω e vettore d'onda \mathbf{k} , la velocità di fase è $v_f = \omega/k$ e il versore $\hat{\mathbf{k}}$ definisce la direzione di propagazione del fronte d'onda. Allora possiamo scrivere

$$\delta \int_{A}^{B} ds \, \frac{1}{v_f(\mathbf{r})} = 0 \,. \tag{4.72}$$

Consideriamo un raggio di luce di pulsazione ω fissata, costante. Allora l'integrando dipende dalle coordinate solo tramite il vettore d'onda $\mathbf{k}(\mathbf{r})$. Inoltre, il tratto infinitesimo di cammino ottico ds può essere espresso nelle forma $ds = \hat{\mathbf{k}} \cdot d\mathbf{r}$ e quindi

$$\delta \int_{A}^{B} \mathbf{k} \cdot d\mathbf{r} = 0 \ . \tag{4.73}$$

In natura un raggio di luce, di frequenza assegnata, segue il cammino che rende stazionario questo integrale.

Bene, ora siamo pronti ad usare il principio di corrispondenza in questa forma: assumiamo che una particella di energia E si comporti come un raggio di luce di pulsazione ω in modo che la sua traiettoria coincida con il percorso del raggio di luce. Per legare E a ω usiamo la solita congettura $E = \hbar \omega$. Per legare \mathbf{p} e \mathbf{k} usiamo il fatto che, nel limite in cui si applica il principio di corrispondenza, i due principi variazionali di Maupertuis (4.68) e di Fermat (4.73) devono coincidere. Questo è vero se \mathbf{p} e \mathbf{k} differiscono solo per una costante moltiplicativa:

$$\mathbf{p} = \cot \mathbf{k} \,. \tag{4.74}$$

Per fissare la costante ragioniamo così: avendo identificato la traiettoria con la forma del raggio luminoso, resta il fatto che la particella, in ogni istante, è localizzata in un certo punto della traiettoria stessa, mentre la luce no; possiamo però immaginare un impulso luminoso sufficientemente localizzato nello spazio e che segue lo stesso percorso, in modo da potergli assegnare una velocità istantanea. Come abbiamo già visto qualche pagina fa, la velocità del pacchetto coincide con la velocità di gruppo $\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{k}} \omega$ e viene naturale assumere che questa sia uguale alla velocità della particella. Dunque possiamo scrivere

$$\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{k}}\omega = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}E = \frac{\cot}{\hbar}\nabla_{\mathbf{p}}E = \frac{\cot}{\hbar} \frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{\cot}{\hbar} \mathbf{v} , \qquad (4.75)$$

4.5. MAUPERTUIS, FERMAT, SCHRÖDINGER

Affinché le due velocità coincidano, deve essere $\cot t = \hbar e dunque$

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} . \tag{4.76}$$

Questo era anche uno degli argomenti usati da de Broglie.

Ora viene il problema di determinare quale sia l'equazione che governa le onde associate alla particella. Il ragionamento di Schrödinger coinvolge la somiglianza tra le equazioni dell'ottica geometrica, in particolare un'equazione nota come *iconale*, e le equazioni di Hamilton-Jacobi per il moto di una particella. Qui non vogliamo entrare nei dettagli, ma per dare un'idea di massima consideriamo la solita equazione delle onde

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{v_f^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi(\mathbf{r}, t) = 0 , \qquad (4.77)$$

che nel caso di v_f costante ammette soluzioni del tipo

$$\Psi(\mathbf{r},t) = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}.$$
(4.78)

Immaginiamo che in un mezzo non omogeneo, in cui la velocità di fase dipende dalla posizione, l'equazione delle onde valga "localmente", ovvero su scale spaziali molto piccole rispetto alla scala su cui varia la velocità di fase, ma molto grandi rispetto alla lunghezza d'onda delle onde in gioco nella descrizione della particella. La dipendenza spaziale di v_f la possiamo calcolare sfruttando le relazioni precedenti tra ω , \mathbf{k} , $E \in \mathbf{p}$ in questo modo

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p} = \frac{E}{\sqrt{2m[E - V(\mathbf{r})]}}.$$
(4.79)

Se inseriamo questo risultato nell'equazione delle onde otteniamo

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) - \frac{2m[\hbar\omega - V(\mathbf{r})]}{\hbar^2 \omega^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi(\mathbf{r}, t) = 0.$$
(4.80)

La soluzione di questa equazione non avrà più la semplice forma (4.78); in particolare ci aspettiamo che l'ampiezza A dipenda anch'essa dalla posizione e che $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ debba essere sostituito con una fase $\phi(\mathbf{r})$ incognita. Ma se la dipendenza temporale rimane del tipo $e^{-i\omega t}$ allora si ha $\partial^2 \Psi / \partial t^2 = -\omega^2 \Psi$. Dunque rimpiazziamo la derivata seconda temporale nell'equazione delle onde con $-\omega^2 \Psi$ per ottenere

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) + \frac{2m}{\hbar^2} [\hbar \omega - V(\mathbf{r})] \Psi(\mathbf{r}, t) = 0. \qquad (4.81)$$

È interessante osservare, tra parentesi, che questa equazione ha la forma dell'equazione di Helmholtz

$$\nabla^2 \Psi + \frac{\omega^2}{v_f^2(\omega)} \Psi = 0 , \qquad (4.82)$$

già ben nota nell'ambito dei fenomeni ondulatori classici, salvo che qui la velocità di fase è legata all'energia della particella. Ora rimaneggiamo i vari termini dell'equazione e scriviamo

$$\hbar\omega\Psi(\mathbf{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r},t) . \qquad (4.83)$$

Infine, a sinistra usiamo il fatto che $\partial \Psi / \partial t = -i\omega \Psi$ e otteniamo

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\mathbf{r},t) + V(\mathbf{r})\Psi(\mathbf{r},t) , \qquad (4.84)$$

che è l'equazione di Schrödinger, già scritta nella sezione precedente. In sintesi, l'abbiamo ottenuta applicando l'idea che il moto della particella sia accompagnato da un fenomeno ondulatorio analogo alla propagazione di onde in mezzi dispersivi non omogenei, caratterizzato dalla velocità di fase (4.79) e dalle regole di quantizzazione $E = \hbar \omega$ e $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$.

In questa procedura, l'analogia tra l'ottica e la dinamica della particella si riflette nel fatto che la quantità $\sqrt{2m[E-V(\mathbf{r})]}$ gioca per la particella quello che era il ruolo dell'indice di rifrazione $n(\mathbf{r})$ per la luce nel mezzo dispersivo. L'analogia è chiara guardando le formulazioni (4.70) e (4.71) dei principi di Maupertuis e Fermat. Per essere equivalente ad un indice di rifrazione la quantità $\sqrt{2m[E-V(\mathbf{r})]}$ va moltiplicata per un fattore costante che la renda adimensionale senza modificare il principio di Maupertuis; inoltre la costante può essere presa in modo che il suo valore sia 1 nel vuoto, come per l'ottica, ma qui intendendo il vuoto come assenza di interazioni, ovvero per V = 0. Dunque potremmo definire un indice di rifrazione equivalente $n(\mathbf{r}) = \sqrt{[E - V(\mathbf{r})]/E}$. Una delle assunzioni dell'ottica geometrica è che l'indice di rifrazione vari lentamente rispetto alle tipiche lunghezze d'onda della luce. Nel caso della particella abbiamo accennato all'ipotesi che l'energia potenziale $V(\mathbf{r})$ sia anch'essa lentamente variabile sulla scala delle lunghezze d'onda coinvolte nella funzione d'onda Ψ . La relazione tra le due assunzioni appare ora più evidente. Ma queste analogie non debbono fuorviarci. Ad esempio, dati i ragionamenti che abbiamo seguito per arrivare all'equazione di Schrödinger, saremmo portati a pensare che essa sia valida solo per $V(\mathbf{r})$ lentamente variabili; ma questa affermazione non è corretta. Infatti, tutto ciò che si è fatto è seguire alcune congetture per arrivare a scrivere un'equazione che dovrebbe stare alla base di una nuova teoria. Una volta scritta, la sua validità risiede solo nell'accordo tra le predizioni e i dati sperimentali, se l'accordo si trova. Lo stesso Schrödinger ne era ben consapevole; nel secondo dei due articoli che scrisse all'inizio del 1926 con il titolo Quantizzazione come problema agli autovalori (Quantisierung als Eigenwertproblem) egli dichiarò espressamente che la sua equazione poggiava su congetture incomprensibili ([...] durch die an sich unverständliche Transformation (2) und den ebenso unverständlichen Ubergang von [...]). Insisto dunque nel sottolineare che quello che conta è l'equazione di Schrödinger in quanto tale, comunque ci si sia arrivati, e la sua eventuale capacità predittiva; vogliamo mostrare che è una buona legge fisica. Da qui in poi possiamo anche abbandonare le congetture che abbiamo utilizzato per scriverla e concentrarci invece sul significato dei termini dell'equazione e sulle sue soluzioni.

Capitolo 5

La funzione d'onda e il suo significato

5.1 Stati stazionari

In questo capitolo seguiamo una logica diversa rispetto a prima. Mettiamo in secondo piano gli argomenti usati per arrivare all'equazione di Schrödinger e concentriamoci su ciò che l'equazione può dare, vedendola non come il punto di arrivo di ragionamenti euristici, ma come uno dei possibili punti di partenza di una nuova teoria. L'equazione può essere scritta nella forma

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi(\mathbf{r},t) = \hat{H}\Psi(\mathbf{r},t) ,$$
 (5.1)

dove

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \tag{5.2}$$

è l'operatore che chiamiamo hamiltoniano, essendo ottenuto dalla funzione classica di Hamilton $H = p^2/(2m) + V(\mathbf{r})$ tramite la sostituzione della grandezza scalare p^2 con l'operatore differenziale $-\hbar^2 \nabla^2$. L'operatore \hat{H} (a cui abbiamo messo il cappello proprio per ricordarci che è un operatore e non una funzione) quando applicato ad una funzione complessa Ψ fornisce un'altra funzione complessa $(\hat{H}\Psi)$. Si tratta di un operatore lineare, e l'equazione di Schrödinger è lineare: una qualsiasi combinazione lineare di soluzioni dell'equazione è anch'essa una soluzione.

Vogliamo dare un significato fisico alla funzione Ψ . Affrontiamo il problema un passo alla volta e cominciamo cercando un particolare tipo di soluzioni, quelle che hanno modulo quadro indipendente dal tempo. Affinché $|\Psi|^2$ non dipenda da t basta che Ψ abbia la forma

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \psi(\mathbf{r})f(t) \tag{5.3}$$

dove f(t) è una funzione di modulo quadro unitario, cioè un semplice fattore di fase, così che $|\Psi(\mathbf{r},t)|^2 = |\psi(\mathbf{r})|^2$. L'equazione di Schrödinger diventa

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}[\psi(\mathbf{r})f(t)] = \hat{H}[\psi(\mathbf{r})f(t)] . \qquad (5.4)$$

Ora notiamo che l'operatore hamiltoniano non agisce sulle coordinate temporali (contiene derivate spaziali, non temporali) e non dipende esplicitamente dal tempo; in generale potrebbe anche dipendere dal tempo ma qui, come nella sezione precedente e in quelle successive, consideriamo il moto di una particella in un potenziale $V(\mathbf{r})$ statico. Dunque l'equazione può essere scritta in questo modo

$$i\hbar\left(\frac{\partial f(t)}{\partial t}\right)\psi(\mathbf{r}) = \left(\hat{H}\psi(\mathbf{r})\right)f(t) ,$$
 (5.5)

dove la funzione $(H\psi)$ dipende solo da **r** e non da t. Separiamo a destra e sinistra le parti che dipendono da ciascuna variabile

$$\frac{i\hbar}{f(t)} \left(\frac{df(t)}{dt}\right) = \frac{\dot{H}\psi(\mathbf{r})}{\psi(\mathbf{r})} .$$
(5.6)

A sinistra abbiamo una funzione solo del tempo, mentre a destra una funzione solo della posizione. Affinché l'equazione sia soddisfatta per ogni t e ogni \mathbf{r} è necessario che i due membri dell'equazione siano uguali ad una stessa costante. Tale costante deve avere le dimensioni di un'energia; la indichiamo con la lettera E. Allora l'equazione precedente implica le seguenti due equazioni

$$\begin{cases} \frac{i\hbar}{f(t)} \left(\frac{df(t)}{dt}\right) = E\\ \frac{\hat{H}\psi(\mathbf{r})}{\psi(\mathbf{r})} = E . \end{cases}$$
(5.7)

La prima dà

$$\frac{d}{dt}\ln f(t) = -i\frac{E}{\hbar} , \qquad (5.8)$$

da cui integrando in dt ed esponenziando si ottiene

$$f(t) = e^{-i\frac{E}{\hbar}t} , \qquad (5.9)$$

a meno di un fattore costante moltiplicativo. Notiamo di passaggio che, se identifichiamo il rapporto E/\hbar con una pulsazione ω , otteniamo la stessa dipendenza temporale della Ψ che avevamo ipotizzato ad un certo punto della derivazione in sezione 4.5; qui però non si tratta di un'ipotesi, ma di una proprietà che segue dall'imporre la costanza di $|\Psi|^2$.

5.1. STATI STAZIONARI

La seconda equazione invece diventa

$$\ddot{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) , \qquad (5.10)$$

oppure, esplicitando \hat{H} :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) . \qquad (5.11)$$

Questa è nota come equazione di Schrödinger stazionaria.

In conclusione, le soluzioni dell'equazione di Schrödinger (5.1) per le quali $|\Psi|^2$ è indipendente dal tempo hanno la forma

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \psi(\mathbf{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}, \qquad (5.12)$$

dove ψ è soluzione dell'equazione di Schrödinger stazionaria (5.11). Quest'ultima ha la forma di una equazione agli autovalori. Risolvendola infatti si ottiene l'insieme delle funzioni che vengono trasformate in se stesse dall'operatore lineare \hat{H} a meno di un fattore moltiplicativo. Funzioni che godono di questa proprietà sono dette autofunzioni di \hat{H} e i fattori moltiplicativi sono i corrispondenti autovalori. Possiamo ricordarci le nozioni dell'algebra lineare. In quel caso si trovano equazioni agli autovalori della forma $\mathcal{M}\mathbf{x} = \lambda \mathbf{x}$ dove \mathcal{M} è una generica matrice $N \times N$, mentre \mathbf{x} è un vettore in uno spazio N-dimensionale. La ricerca degli autovalori e autovettori in quel caso corrisponde alla soluzione di un'equazione caratteristica det $(\mathcal{M} - \lambda \mathbb{I}) = 0$. Per analogia possiamo interpretare le soluzioni dell'equazione di Schrödinger stazionaria come vettori in uno spazio complesso infinito-dimensionale, autovettori dell'operatore lineare \hat{H} che agisce nello stesso spazio.

Dato che lo spazio delle funzioni è complesso potremmo aspettarci che gli autovalori E dell'hamiltoniano \hat{H} siano numeri complessi. Ci sono però buoni motivi per volerli reali: se sono reali possono essere identificati con i valori ammessi per l'energia di una particella rappresentata (in qualche modo che ancora non sappiamo) dalla funzione Ψ . Vediamo quindi a quali condizioni Eè reale.

Per cominciare dimostriamo che, se le funzioni d'onda hanno norma finita, cioè sono a quadrato sommabile, allora l'operatore hamiltoniano \hat{H} soddisfa la seguente relazione:

$$\int d^3r \; (\hat{H}\Psi)^* \,\Psi = \int d^3r \; \Psi^* \left(\hat{H}\Psi\right) \,, \tag{5.13}$$

dove l'integrale è esteso su tutto lo spazio e la * indica la coniugazione complessa. Più in generale si potrebbe dimostrare che

$$\int d^3r \, (\hat{H}\Psi_1)^* \,\Psi_2 = \int d^3r \, \Psi_1^* (\hat{H}\Psi_2) \tag{5.14}$$

per qualsiasi coppia di funzioni Ψ_2 e Ψ_2 a quadrato sommabile. Un operatore lineare che soddisfa questa relazione è detto *hermitiano*, e dunque \hat{H} è hermitiano. Ma al nostro scopo ci basta dimostrare la (5.13). Dunque partiamo da $\hat{H} = -\hbar^2/(2m)\nabla^2 + V(\mathbf{r})$ e ragioniamo separatamente per i due addendi. Per il potenziale V, che è una funzione reale scalare, la relazione

$$\int d^3r \ (V\Psi)^*\Psi = \int d^3r \ \Psi^*V\Psi = \int d^3r \ V|\Psi|^2$$
(5.15)

è soddisfatta banalmente, dato che V si comporta come un fattore moltiplicativo e l'ordine dei prodotti non è rilevante. Invece, per il termine con il laplaciano possiamo scrivere

$$\int d^3r \, \left[\Psi^*(\nabla^2 \Psi) - (\nabla^2 \Psi)^* \Psi\right] = \int d^3r \, \left[\Psi^*(\nabla^2 \Psi) - (\nabla^2 \Psi^*)\Psi\right], \quad (5.16)$$

avendo usato il fatto che il laplaciano è un operatore reale. Integrando per parti l'integrale diventa

$$\int d^3r \, \boldsymbol{\nabla} \cdot \left[\Psi^*(\boldsymbol{\nabla}\Psi) - (\boldsymbol{\nabla}\Psi^*)\Psi \right], \qquad (5.17)$$

e usando il teorema della divergenza questo integrale di volume può essere riscritto anche come un integrale di superficie

$$\int_{\mathcal{S}} [\Psi^*(\nabla \Psi) - (\nabla \Psi^*)\Psi] \cdot d\mathbf{a} , \qquad (5.18)$$

dove la superficie S racchiude tutto lo spazio. Ora, se la Ψ è una funzione a quadrato sommabile, cioè si annulla all'infinito abbastanza rapidamente da garantire l'esistenza e la finitezza dell'integrale $\int d^3r |\Psi|^2$, allora l'integrale di superficie appena scritto è nullo, dato che i termini $\Psi^*(\nabla\Psi)$ e $(\nabla\Psi^*)\Psi$ vanno a zero più rapidamente di $|\Psi|^2$. Combinando questo risultato con quello per il potenziale V, concludiamo che, se Ψ ha norma finita, l'operatore \hat{H} soddisfa la condizione (5.13).

Ora vediamo qual è la conseguenza in termini degli autovalori E degli stati stazionari. Per tali stati possiamo riscrivere la (5.13) nella forma

$$\int d^3r \; (\hat{H}\psi)^*\psi = \int d^3r \; \psi^*(\hat{H}\psi) \;, \tag{5.19}$$

avendo tolto di mezzo il fattore temporale f(t), di modulo unitario, su cui \hat{H} non agisce. Poi scriviamo

$$\int d^3r \ \psi^*(\hat{H}\psi) = \int d^3r \ \psi^*E\psi = E \int d^3r \ |\psi|^2 , \qquad (5.20)$$

5.1. STATI STAZIONARI

dove ψ è una soluzione dell'equazione $\hat{H}\psi = E\psi$ e ψ^* è la sua complessa coniugata. Possiamo anche considerare l'equazione di Schrödinger complessa coniugata, $(\hat{H}\psi)^* = E^*\psi^*$, da cui segue

$$\int d^3r \ (\hat{H}\psi)^*\psi = \int d^3r \ E^*\psi^*\psi = E^* \int d^3r \ |\psi|^2 \ . \tag{5.21}$$

Ma l'hamiltoniano gode della proprietà (5.19) e, dunque, i due membri di sinistra delle relazioni appena scritte sono uguali. Di conseguenza, anche i membri di destra devono essere uguali. Ne segue che $E^* = E$ e quindi E è un numero reale.

Un'altra interessante conseguenza delle proprietà dell'hamiltoniano è la seguente. Calcoliamoci la derivata temporale della norma quadra di una funzione d'onda generica:

$$\frac{d}{dt} \|\Psi\|^2 = \frac{d}{dt} \int d^3r \ |\Psi|^2 = \int d^3r \ \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^* \Psi) , \qquad (5.22)$$

ovvero

$$\frac{d}{dt} \|\Psi\|^2 = \int d^3r \,\left[\left(\frac{\partial}{\partial t} \Psi^* \right) \Psi + \Psi^* \left(\frac{\partial}{\partial t} \Psi \right) \right] \,. \tag{5.23}$$

Ora usiamo l'equazione di Schrödinger (5.1) e la sua complessa coniugata, in modo da poter scrivere

$$\frac{d}{dt} \|\Psi\|^2 = \frac{i}{\hbar} \int d^3r \, \left[(\hat{H}\Psi)^* \Psi - \Psi^* (\hat{H}\Psi) \right] \,. \tag{5.24}$$

Ma l'ultimo integrale a destra è nullo a causa della (5.19) e quindi vale

$$\frac{d}{dt}\|\Psi\|^2 = 0. (5.25)$$

In conclusione, l'hamiltoniano \hat{H} è l'operatore lineare che determina l'evoluzione temporale delle funzioni d'onda, ma lo fa mantenendo la norma delle Ψ costante nel tempo.

Il fatto che l'equazione di Schrödinger stazionaria, $\hat{H}\psi = E\psi$, per una particella in un potenziale $V(\mathbf{r})$ sia un'equazione agli autovalori ha un'implicazione importante: lo spettro degli autovalori ammessi può essere sia continuo che discreto. La struttura dello spettro, oltre che dalla forma del potenziale $V(\mathbf{r})$ dipende anche dalle condizioni che imponiamo alle funzioni ψ per quanto riguarda la continuità e la derivabilità. Su questo aspetto possiamo ragionare in questo modo:

i) vogliamo che la funzione ψ rappresenti lo stato fisico di una particella determinandone il moto nello spazio e nel tempo in modo univoco; per questo la funzione d'onda deve essere una funzione continua, con un unico valore finito in ciascun punto dello spazio;

ii) dato che la quantità di moto è associata alla derivata spaziale della funzione d'onda, vogliamo che anch'essa sia definita univocamente ovunque nello spazio: dunque la ψ deve ammettere derivata prima continua.

Supponiamo che la funzione $V(\mathbf{r})$ abbia la forma di una "buca di potenziale": la funzione sia ovunque uguale a una costante V_0 tranne in una regione limitata, entro la quale assume valori minori di V_0 , avendo la forma di una buca. Allora si può dimostrare (qui non lo faremo, ma più avanti illustreremo degli esempi) che:

- per $E < V_0$ l'equazione (5.26) ammette valori discreti di E (lo spettro è discreto) e le autofunzioni corrispondenti hanno norma finita e si annullano per $|\mathbf{r}| \to \infty$;
- per $E > V_0$ l'equazione ammette soluzioni per qualsiasi valore reale positivo (lo spettro è continuo) e le autofunzioni all'infinito tendono ad assumere la forma di un'onda di ampiezza costante.

Nel primo caso si parla di stati legati, con la particella costretta a rimanere nella regione della buca di potenziale. Nel secondo caso si parla di stati liberi, con la particella che può trovarsi anche lontana dalla buca.

5.2 Buche di potenziale

Vediamo come possiamo risolvere l'equazione di Schrödinger in qualche caso semplice per capire il tipo si soluzioni che si ottengono. Prendiamo quindi una particella che si muove in una sola direzione e cerchiamo i suoi stati stazionari. Si tratta quindi di risolvere la versione unidimensionale dell'equazione di Schrödinger stazionaria (5.11):

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right]\psi(x) = E\psi(x) .$$
 (5.26)

Una volta risolta, potremmo scrivere la funzione d'onda completa

$$\Psi(x,t) = \psi(x)e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = \psi(x)e^{-i\omega t}.$$
(5.27)

Come detto in precedenza, assumiamo che ψ sia continua e limitata, con derivata prima continua. Notiamo anche che l'equazione di Schrödinger stazionaria contiene solo grandezze reali, tranne la ψ che in generale è complessa. Questo implica che se ψ è soluzione di $\hat{H}\psi = E\psi$, allora vale anche $(\hat{H}\psi)^* = (E\psi)^*$, ovvero $\hat{H}\psi^* = E\psi^*$, e dunque ψ^* è anch'essa una soluzione della stessa equazione di Schrödinger, con lo stesso autovalore E. D'altra parte, dato che l'equazione

è lineare, qualsiasi combinazione lineare di $\psi \in \psi^*$ è una soluzione altrettanto buona; in particolare lo è la funzione $\psi + \psi^*$, che è reale. Per questo, nel caso dell'equazione di Schrödinger stazionaria, possiamo limitarci a cercare solo soluzioni reali, senza perdere di generalità. Analogamente, notiamo che se ψ è soluzione, allora anche $c\psi$ è soluzione con lo stesso autovalore di energia, con c costante qualsiasi. Ciò permette di restringere la ricerca delle soluzioni a quelle che hanno una norma fissata arbitrariamente, ad esempio le ψ di norma unitaria, senza perdere di generalità.



Scegliamo un potenziale particolarmente semplice:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{per } |x| \le a \\ V_0 & \text{per } |x| > a \end{cases}$$
(5.28)

che corrisponde ad una buca quadra. Si tratta del caso più semplice di una classe di potenziali V(x) che si chiamano "costanti a tratti". Un potenziale del genere permettere di identificare tre diverse regioni dello spazio: l'intervallo I tra $-\infty$ e a, l'intervallo II tra -a e a, e l'intervallo III a e $+\infty$. Chiamiamo $\epsilon = 2mE/\hbar^2$ e $U_0 = 2mV_0/\hbar^2$. Allora in I e III l'equazione di Schrödinger ha la forma

$$\psi'' = (U_0 - \epsilon)\psi . \tag{5.29}$$

mentre in II l'equazione è

$$\psi'' = -\epsilon\psi \ . \tag{5.30}$$

Per $0 < \epsilon < U_0$ le soluzioni nelle regioni I e III esterne alla buca sono del tipo $e^{\pm qx}$, con $q = \sqrt{U_0 - \epsilon}$. Si tratta di funzioni monotone. La funzione e^{-qx} diverge per $x \to -\infty$, mentre la funzione e^{qx} diverge per $x \to +\infty$. Dato che vogliamo funzioni ψ limitate, dobbiamo escludere la prima nella regione I e la seconda nella regione III. Rimangono accettabili invece le due funzioni

$$\psi_{\rm I} = C_{\rm I} e^{qx} \quad \text{in I} \psi_{\rm III} = C_{\rm III} e^{-qx} \quad \text{in III}$$
(5.31)

con $C_{\rm I}$ e $C_{\rm III}$ ampiezze da determinare. Nella regione II invece le soluzioni hanno la forma

$$\psi_{\rm II} = A\cos(kx) + B\sin(kx) \quad \text{in II} \tag{5.32}$$

con $k = \sqrt{\epsilon}$. Le ampiezze da determinare sono quattro, ma una di esse può essere scelta arbitrariamente per fissare la norma della funzione d'onda al valore, $||\psi|| = 1$. La quarta incognita è il valore di ϵ , che esprime l'autovalore E in forma adimensionale e che entra nella definizione di $k \in q$. Dunque le incognite sono quattro, tante quante le condizioni da imporre alla ψ , che sono le condizioni di continuità della funzione e della sua derivata prima nei due punti di raccordo $x = \pm a$. La continuità della funzione dà le due equazioni

$$C_{\rm I}e^{-qa} = A\cos(ka) - B\sin(ka)$$

$$C_{\rm III}e^{-qa} = A\cos(ka) + B\sin(ka),$$
(5.33)

mentre la continuità delle derivate dà

$$qC_{\rm I}e^{-qa} = Ak\sin(ka) + Bk\cos(ka)$$

$$-qC_{\rm III}e^{-qa} = -Ak\sin(ka) + Bk\cos(ka).$$
 (5.34)

Per eliminare $C_{\rm I}$ e $C_{\rm III}$ basta prendere il rapporto ψ'/ψ , che corrisponde ad imporre la continuità della derivata logaritmica. Dalle relazioni precedenti si ottiene

$$\begin{cases} q = \frac{Ak\sin(ka) + Bk\cos(ka)}{A\cos(ka) - B\sin(ka)} \\ -q = \frac{-Ak\sin(ka) + Bk\cos(ka)}{A\cos(ka) + B\sin(ka)}, \end{cases}$$
(5.35)

ovvero

.

$$\begin{cases} q[A\cos(ka) - B\sin(ka)] - k[A\sin(ka) + B\cos(ka)] = 0\\ -q[A\cos(ka) + B\sin(ka)] + k[A\sin(ka) - B\cos(ka)] = 0, \end{cases}$$
(5.36)

e infine

$$\begin{cases} A[q\cos(ka) - k\sin(ka)] - B[q\sin(ka) + k\cos(ka)] = 0\\ -A[q\cos(ka) - k\sin(ka)] - B[q\sin(ka) + k\cos(ka)] = 0. \end{cases}$$
(5.37)

Le due equazioni differiscono solo per il segno del primo addendo e ammettono soluzioni solo in due casi, quando

$$\begin{cases} B = 0\\ q\cos(ka) - k\sin(ka) = 0, \end{cases}$$
(5.38)

oppure quando

$$\begin{cases} A = 0\\ q\sin(ka) + k\cos(ka) = 0, \end{cases}$$
(5.39)

mentre il caso in cui

$$\begin{cases} q \cos(ka) - k \sin(ka) = 0\\ q \sin(ka) + k \cos(ka) = 0, \end{cases}$$
(5.40)

è escluso in quanto implicherebbe $\cot g(ka) = -tg(ka)$, che non ha soluzioni.

Le condizioni (5.38) corrispondono al caso in cui, dentro la buca, la funzione d'onda ha la forma $\psi_{\text{II}} = A \cos(kx)$. Possiamo introdurre due nuove grandezze $\xi = ka \ e \ \eta = qa$. Dalla definizione di $k \ e \ q$ segue la relazione $\xi^2 + \eta^2 = U_0 a^2$. Mentre, dalla continuità della derivata logaritmica segue $\eta = \xi \ \text{tg}\xi$. Mettiamo queste due condizioni a sistema:

$$\begin{cases} \xi^2 + \eta^2 = U_0 a^2 \\ \eta = \xi \, \mathrm{tg}\xi \,. \end{cases}$$
(5.41)

Potremmo cercare le sue soluzioni numericamente al calcolatore. Ma qui il nostro scopo è soltanto di mostrare che le soluzioni sono discrete. Per farlo, è sufficiente ricorrere ad una visualizzazione grafica. Nello spazio individuato dalle coordinate $\xi \in \eta$, entrambe positive, le soluzioni del sistema corrispondono all'intersezione tra un cerchio di raggio $a\sqrt{U_0}$ e le curve che rappresentano la funzione ξ tg ξ , come nel disegno qui sotto (linee continue e pallini neri). Per $a\sqrt{U_0} < \pi$, ovvero $U_0 < \pi^2/a^2$, si trova una sola intersezione nell'intervallo 0 < $\xi < \pi/2$. Per $\pi < a\sqrt{U_0} < 2\pi$ se ne trovano due, di cui la seconda nell'intervallo $\pi < \xi < (3/2)\pi$, e così via. Quindi, il numero di stati stazionari pari ammessi dall'equazione di Schrödinger aumenta al crescere della profondità della buca e/o della sua larghezza, e i valori k ammessi (e dunque anche i valori ammessi per l'energia) sono discreti.



Le condizioni (5.39) corrispondono invece al caso in cui $\psi_{\text{II}} = B \sin(kx)$. Procedendo in modo analogo al caso precedente, possiamo scrivere

$$\begin{cases} \xi^2 + \eta^2 = U_0 a^2 \\ \eta = -\xi \ \text{cotg}\xi \,. \end{cases}$$
(5.42)

Anche in questo caso troviamo soluzioni discrete, come nel disegno (linee tratteggiate e pallini aperti). In particolare, per $a\sqrt{U_0} < (3/2)\pi$, si trova una sola intersezione nell'intervallo $\pi/2 < \xi < \pi$. Per $(3/2)\pi < a\sqrt{U_0} < (5/2)\pi$ se ne trovano due, di cui la seconda nell'intervallo $(3/2)\pi < \xi < 2\pi$, e così via.

Per una data buca, con U_0 e *a* assegnati, gli stati stazionari si alternano tra stati pari e stati dispari al crescere dell'autovalore dell'energia. Lo stato di energia più bassa è lo stato pari con $0 < \xi < \pi/2$, ovvero $0 < k < \pi/(2a)$, da cui anche $0 < E < \hbar^2 \pi^2/(8ma^2)$. Lo stato successivo, in ordine crescente di energia, è il primo stato dispari, poi uno stato pari, eccetera. Per gli stati pari, la condizione di continuità della funzione in $x = \pm a$ impone che i coefficienti $C_{\rm I} \in C_{\rm III}$ siano uguali e il loro valore comune è univocamente fissato dal valore dell'ampiezza A, mentre per gli stati dispari devono avere segno opposto, e il loro modulo è fissato dall'ampiezza B. Quindi l'equazione di Schrödinger, con le condizioni di continuità delle funzioni e delle loro derivate prime, ci fornisce le autofunzioni ψ a meno di un'ampiezza arbitraria, che potrebbe essere fissata imponendo che le ψ abbiano norma unitaria. Nella figura che segue (rielaborata da una immagine di Wikipedia) sono rappresentate le funzioni $|\psi|^2$ nel caso di una buca che ammette solo quattro stati legati. Le linee tratteggiate rappresentano qualitativamente i valori crescenti di energia.



Questi che abbiamo appena discusso sono gli stati legati, per i quali lo spettro degli autovalori dell'energia è discreto. La forma della funzione d'onda all'interno della buca è quella di una funzione coseno (per stati pari) o funzione seno (per stati dispari) con vettore d'onda crescente. Il numero di oscillazioni che la ψ compie all'interno della buca cresce con l'energia. Queste funzioni sinusoidali si raccordano al bordo della buca con due esponenziali decrescenti.

Se invece consideriamo il caso $\epsilon > U_0$ (ovvero $E > V_0$), l'equazione di Schrödinger nelle regioni I e III, esterne alla buca, è:

$$\psi'' = -(\epsilon - U_0)\psi . \tag{5.43}$$

Anziché esponenziali crescenti (in I) e decrescenti (in III) com'era per gli stati legati, ora abbiamo soluzioni oscillanti del tipo

$$\psi_{\rm I} = C_{\rm I} \cos(qx) + C'_{\rm I} \sin(qx) \quad \text{in I}$$

$$\psi_{\rm II} = C_{\rm III} \cos(qx) + C'_{\rm III} \sin(qx) \quad \text{in III} \qquad (5.44)$$

 $\operatorname{con} q = \sqrt{\epsilon - U_0}$. È facile vedere che queste soluzioni possono essere raccordate in modo continuo e con derivata continua in $x = \pm a$ alla funzione d'onda interna (5.32) per qualsiasi valore di E. Si tratta quindi di uno spettro continuo di stati liberi, corrispondenti a particelle che possono stare anche a grandi distanze dalla buca. Più avanti parleremo di nuovo di stati liberi, quando discuteremo la riflessione e la trasmissioni di particelle soggette ad una barriera di potenziale.

Torniamo agli stati legati nella buca e consideriamo gli stati di energia più bassa in una buca molto profonda, che corrispondono al caso $E \ll V_0$. Per questi stati tutto va come se la barriera fosse infinita $(V_0 \to \infty)$. Riprendendo la soluzione grafica usata precedentemente, si vede che questo corrisponde a prendere un cerchio di raggio $a\sqrt{U_0} \gg 1$ che incrocia le funzioni $\xi tg\xi e -\xi cotg\xi$ lungo gli asintoti verticali in $\xi = n(\pi/2)$, con $n = 1, 2, \ldots$ Dunque, essendo $\xi = ka e E = \hbar^2 k^2/(2m)$, ne segue che lo spettro dei valori ammessi è dato da

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{8ma^2} . (5.45)$$

Si vede anche che nello stesso limite le code esponenziali $e^{\pm qx}$ della funzione d'onda all'esterno della buca si annullano in modo infinitamente rapido, dato che $q = \sqrt{U_0 - \epsilon} \to \infty$ e, quindi, la funzione d'onda di fatto è confinata nella buca, dove ha la forma di una sinusoide che si annulla in $x = \pm a$. Le soluzioni, quindi, coincidono formalmente con i modi normali di vibrazione di una corda di lunghezza 2a fissata agli estremi, che hanno vettore d'onda discretizzato secondo la regola $k = n\pi/(2a)$, esattamente come le funzioni d'onda dell'equazione di Schrödinger. Il primo stato, con n = 1 è un coseno, con un massimo in x = 0 e nessun nodo nell'intervallo (-a, a); il secondo è un seno, con un nodo in x = 0 e lunghezza d'onda pari alla larghezza della buca; il generico stato con indice n è una funzione oscillante con n - 1 nodi all'interno della buca, e così via. Naturalmente l'analogia con la corda vibrante rimane puramente formale: non dobbiamo confondere il significato dell'oscillazione nei due casi. Per la corda sappiamo cosa oscilla, per le soluzione dell'equazione di Schrödinger ancora no.

Lo spettro della buca infinita (5.45) fornisce una scala di energia interessante, fissata da $\pi^2 \hbar^2/(2md^2)$, dove d = 2a è la larghezza della buca. Si tratta infatti del valore minimo dell'energia ammessa per una particella confinata entro un intervallo di larghezza d, ed è anche la scala tipica della discretizzazione dei livelli energetici. Ad esempio, se confiniamo un elettrone di massa ~ 10^{-27} g in una buca di potenziale di dimensione atomica ~ 10^{-8} cm, otteniamo $\hbar^2/(2md^2) \sim 10^{-11}$ erg, ovvero una decina di elettronvolt, che per un elettrone è un'energia significativa. Invece, se prendiamo una biglia di massa 10 g in una buca di larghezza 10 cm, allora $\pi^2 \hbar^2/(2md^2) \sim 10^{-57}$ erg, che è un'energia ridicolmente piccola rispetto all'energia tipica di una biglia in condizioni normali. Questo significa che per la biglia l'esistenza di un minimo di energia quantistico è del tutto irrilevante, così com'è irrilevante la discretizzazione dello spettro, e possiamo giocare con le piste delle biglie in spiaggia senza preoccuparci della meccanica quantistica. Ma gli elettroni negli atomi non possono ignorarla.

Per le buche unidimensionali trattate fin qui, gli stati legati sono discreti e sono etichettabili con un numero intero n, che possiamo chiamare numero quantico. Usando la buca quadra è facile intuire cosa cambia se passiamo al caso di due o tre dimensioni. Ad esempio, se prendiamo un potenziale $V(\mathbf{r})$ che è nullo all'interno di un cubo di lato a centrato in $\mathbf{r} = 0$ e vale $V_0 > 0$ all'esterno, l'equazione di Schrödinger nella buca ha la forma $-(\hbar^2/2m)\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r})$. In coordinate cartesiane ortogonali possiamo scrivere il laplaciano come $(\partial^2/\partial x^2) + (\partial^2/\partial y^2) + (\partial^2/\partial z^2)$, e le soluzioni dell'equazione hanno la forma $\cos(k_x x) \cos(k_y y) \cos(k_z z)$, o analoghi prodotti ma con la funzione seno al posto del coseno in uno o più fattori. Date le condizioni al contorno, i valori di k_x , k_y e k_z saranno discreti e potremmo assegnare a ciascuno un numero quantico n_x , n_y e n_z . L'energia sarà data da $E = \hbar^2 k^2/2m = (\hbar^2/2m)(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$. Dunque, come nel modello di Bohr-Sommerfeld, la dimensionalità del problema determina il numero di numeri quantici necessari per caratterizzare gli stati del sistema.

Un po' più complicato è il caso di un buca quadra isotropa in 3D, in cui il potenziale $V(\mathbf{r})$ è nullo all'interno di una sfera di lato a centrato in $\mathbf{r} = 0$ e vale $V_0 > 0$ all'esterno. In tal caso, conviene esprimere tutto in coordinate polari (r, θ, ϕ) . Qui non risolviamo il problema, ma semplicemente accenniamo al fatto che le soluzioni nella buca possono essere scritte come prodotto di funzioni speciali nella forma $\psi(r,\theta,\phi) = (1/r)j_{n_r,l}(r)Y_{l,m}(\theta,\phi)$, dove le $j_{n_r,l}$ sono le funzioni di Bessel sferiche e le $Y_{l,m}$ sono le cosiddette armoniche sferiche; si tratta di funzioni speciali, note e tabulate, appropriatamente definite nell'ambito della teoria delle equazioni differenziali. Qui non ci interessa approfondire la questione; ci basta sottolineare il fatto che le soluzioni dipendono da tre numeri quantici: il numero quantico radiale n_r che determina il numero di nodi della funzione d'onda nella direzione radiale; il numero quantico l, che discretizza il momento angolare; il numero quantico azimutale m, che fissa i valori possibili della componente z del momento angolare. Le analogie con il modello di Bohr-Sommerfeld sono notevoli, ma qui non si parla di orbite, né circolari né ellittiche, e non si fanno assunzioni sugli integrali d'azione: tutto emerge dalla soluzione dell'equazione di Schrödinger.

5.3. INTERPRETAZIONE PROBABILISTICA DI Ψ

A questo punto è anche più facile capire cosa fece Schrödinger: prese la sua nuova equazione e inserì il potenziale isotropo e^2/r per l'elettrone nell'atomo di idrogeno. Lavorando in coordinate polari trovò che per la parte angolare avevano la forma delle armoniche sferiche e per la parte radiale erano funzioni speciali, dette *ipergeometriche confluenti*, $_1F_1$. In particolare, la funzione d'onda degli stati stazionari con E < 0, soluzioni del problema di Keplero quantistico, è

$$\psi(r,\theta,\phi) = Cr^{l}e^{-\gamma r}{}_{1}F_{1}(l+1-n,2l+2;2\gamma r)Y_{l,m}(\theta,\phi) , \qquad (5.46)$$

dove C è una costante di normalizzazione, $n, l \in m$ sono i tre numeri quantici principale, angolare e azimutale, e $\gamma = \sqrt{2m|E|/\hbar^2}$. Il numero di nodi in direzione radiale n_r è legato al numero quantico principale da $n = n_r + l + 1$. I valori ammessi per l'energia sono

$$E_n = -\frac{me^4}{2n^2\hbar^2} = -\frac{2\pi^2 me^4}{n^2h^2} , \qquad (5.47)$$

che sono gli stessi del modello di Bohr e sono in accordo con le serie spettrali osservate. La derivazione completa di questo risultato la lasciamo ai corsi più avanzati; qui ci basta coglierne il senso generale.

5.3 Interpretazione probabilistica di Ψ

Avendo visto sinteticamente come si può risolvere l'equazione di Schrödinger, torniamo ora al significato della funzione d'onda $\Psi(\mathbf{r}, t)$. Vogliamo che rappresenti la dinamica di una particella, ma in che modo?

Per prima cosa ci chiediamo se il comportamento ondulatorio, ovvero il fatto che la Ψ è generalmente delocalizzata nello spazio e, laddove il potenziale è costante, ammette soluzioni del tipo $e^{\pm ikx}$, sia effettivamente osservabile. Per dare qualche stima usiamo la relazione $\lambda = 2\pi/k = 2\pi\hbar/p = \hbar/p$ e consideriamo un granello di polvere di massa $m \simeq 10^{-4}$ g che si muove ad una velocità $v \simeq 1$ cm/s. Allora $p = mv \simeq 10^{-4}$ g cm/s e $\lambda = h/p \simeq 10^{-22}$ cm. Lunghezze d'onda così corte non sono misurabili e sono trascurabili rispetto a qualsiasi scala di distanze ragionevole da usare nella descrizione del moto della particella. In questo caso, eventuali effetti quantistici non sono osservabili e il granello di polvere si comporta come una particella newtoniana. Se invece prendiamo un elettrone, che ha una massa dell'ordine di 10^{-27} g, e lo facciamo viaggiare ad una velocità di $0.01c = 3 \times 10^8$ cm/s, allora $p \simeq 3 \times 10^{-19}$ g cm/s e $\lambda \simeq 2 \times 10^{-8}$ cm; guesta lunghezza d'onda è confrontabile con le dimensioni di un atomo. Ne concludiamo che l'elettrone può effettivamente esibire una delocalizzazione su scala atomica. In tal caso una descrizione classica in termini di una particella puntiforme che si muove lungo un'orbita non può funzionare.

Notiamo che la lunghezza d'onda associata (nel senso di de Broglie) ad un elettrone di velocità 0.01c è dello stesso ordine di quella tipica dei raggi X. E noto che i raggi X manifestano effetti di diffrazione se vengono inviati contro superfici o particelle solide. La diffrazione è una conseguenza dell'interferenza tra onde diffuse dagli atomi del solido; questi ultimi si comportano come un reticolo di diffrazione con passo reticolare dell'ordine di 10^{-8} cm o poco più. Viene dunque naturale chiedersi cosa succede se, anziché usare un fascio di raggi X, si usa un fascio collimato di elettroni con velocità fissata. Se gli elettroni si comportano come onde allora devono manifestare diffrazione: dopo aver interagito con la superficie del solido, gli elettroni dovranno diffondere secondo una distribuzione angolare avente massimi e minimi in corrispondenza dell'interferenza costruttiva e distruttiva delle onde che li rappresentano, e la figura di diffrazione dovrebbe essere simile a quella ottenuta con raggi X. Questo tipo di esperimenti vennero effettuati, ad esempio da Davisson e Germer (1927), G.P.Thomson e Reid (1927) e Rupp (1928), e confermarono questa predizione, inclusa la relazione di de Broglie $p = h/\lambda$. E successivamente lo stesso comportamento ondulatorio è stato osservato anche in esperimenti di diffusione di altre particelle, come protoni, neutroni, ma anche atomi e molecole.

Dato l'esito di questi esperimenti, dobbiamo abbandonare il concetto di particella e sostituirlo con quello di funzione d'onda? Dobbiamo identificare l'elettrone, ad esempio, con la sua funzione d'onda? Questo implicherebbe che la sua carica elettrica sarebbe distribuita nella regione dove $|\Psi|^2$ è non nulla e, inoltre, non potremmo avere collisioni tra particelle su questa scala in termini di urti tra particelle puntiformi. L'interpretazione di elettrone come carica elettrica distribuita fu quella scelta da Schrödinger, e che difese strenuamente anche contro l'opinione di colleghi come Born, Heisenberg, Dirac e altri. Questa interpretazione, in effetti, aveva parecchi punti deboli: in un atomo con molti elettroni, il fatto di distribuire la carica negativa in modo continuo nello spazio dava luogo a predizioni inconsistenti con le misure spettroscopiche; inoltre nella diffusione di Compton tutto funziona se l'elettrone viene considerato come una particella puntiforme; infine, negli esperimenti in cui fasci di elettroni di bassa intensità vengono diffusi da reticoli (cristalli o fenditure) gli elettroni diffusi possono essere rivelati uno ad uno, ad angoli diversi, ed è la loro distribuzione cumulata a mostrare l'effetto di diffrazione. Dunque, localizzazione e delocalizzazione sembrano convivere, senza annullarsi.

Un'interpretazione diversa, che ebbe subito successo e che tuttora viene considerata come l'interpretazione standard, fu quella data da Born. L'idea gli venne proprio ragionando sui processi di diffusione. Se una particella, ad esempio una particella α , viene fatta diffondere da un bersaglio, ad esempio il nucleo di un atomo, l'applicazione dell'equazione di Schrödinger dice che la Ψ della particella incidente, inizialmente confinata entro uno stretto fascio rettilineo, dopo la diffusione riempie tutto lo spazio, come nel caso di un'onda piana

classica che incontra un ostacolo dando luogo ad un'onda sferica uscente. Se la particella coincide con l'onda stessa, allora la sua carica e la sua massa, dopo la collisione, si distribuiranno in tutto lo spazio. Ciò è in netta contraddizione con gli esperimenti: le particelle arrivano una a una sullo schermo fluorescente, emettendo lampi in coincidenza con il loro arrivo, entro una regione piccola dello schermo, compatibile con la descrizione in termini di particelle puntiformi. Ma facendo i calcoli si vede anche che il modulo quadro $|\Psi|^2$ varia con l'angolo di deflessione in modo tale che, laddove $|\Psi|^2$ è più grande, il numero di particelle rivelate, a parità di flusso incidente, è maggiore. Sulla base di questi ragionamenti, Born concluse che la grandezza $|\Psi(\mathbf{r},t)|^2$ dev'essere proporzionale alla probabilità che la particella si trovi nel punto \mathbf{r} dello spazio al tempo t. In questo modo, la funzione d'onda acquista un'interpretazione intrinsecamente statistica, o probabilistica. Ad esempio, la delocalizzazione dell'elettrone nell'atomo d'idrogeno consiste nel fatto che, malgrado l'elettrone sia una particella puntiforme (nel senso che nessun esperimento è mai stato in grado di misurarne il raggio), quando esso si trova in uno stato stazionario dell'atomo è impossibile predire dove si trova in un certo istante; tutto ciò che possiamo sapere in merito alla sua posizione è la probabilità di trovarlo in una certa regione di spazio in quell'istante, e questa probabilità è determinata dalla quantità $|\Psi(\mathbf{r},t)|^2$, essendo $\Psi(\mathbf{r},t)$ una soluzione dell'equazione di Schrödinger.

Questa interpretazione è una sorta di compromesso nel conflitto tra comportamento corpuscolare e ondulatorio: quelle che nel linguaggio classico chiamiamo particelle possiamo ancora chiamarle particelle e sono localizzabili, nel senso che possono lasciare tracce in emulsioni fotografiche, produrre scie in una camera a bolle, o possono collidere tra loro comportandosi come particelle di dimensioni trascurabili, ecc., ma la loro traiettoria non è predicibile né osservabile in senso classico, se non nei limiti in cui vale il principio di corrispondenza. In generale la loro dinamica è data da una funzione d'onda e questa funzione contiene informazioni statistiche sull'esito delle possibili misure di grandezze fisiche. Tuttavia, la rinuncia alla descrizione in termini di traiettorie classiche non implica un indebolimento delle capacità predittive della teoria. La predittività della teoria, infatti dev'essere valutata in base alle predizioni che essa fornisce per i valori di grandezze effettivamente osservabili. E come lo studente avrà modo di vedere nei corsi più avanzati, questa nuova teoria, malgrado il carattere statistico della Ψ , è fortemente predittiva.

Elaboriamo un po' meglio l'interpretazione probabilistica di Ψ dal punto di vista formale. Dato che un punto dello spazio ha dimensione nulla, assegnare un valore finito alla probabilità di trovare una particella in un punto è formalmente impossibile (e lo è anche nella pratica, data la dimensione finita di un qualsiasi apparato di rilevazione). Ha senso invece considerare un volume infinitesimo d^3r posizionato in **r** e dire qual è la probabilità che la misura di posizione stia in quel volume. Se il volumetto è piccolo la probabilità è proporzionale a d^3r e la costante di proporzionalità ha il significato di densità di probabilità. Quindi possiamo assumere che

$$d\mathcal{P} = d^3 r \ |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 \tag{5.48}$$

sia la probabilità di trovare la particella nell'intervallo $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r})$ al tempo t. Allora l'integrale di $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$ in tutto lo spazio è la probabilità di trovare la particella ovunque. Dato che la probabilità deve essere un numero compreso tra 0 e 1, dove 1 è la certezza, possiamo scrivere:

$$\int d^3r \ |\Psi(\mathbf{r},t)|^2 = 1 , \qquad (5.49)$$

ovvero $\|\Psi\|^2 = 1$. Se una soluzione dell'equazione di Schrödinger ha norma quadra $\|\Psi\|^2 = C \neq 1$, poco male, possiamo sempre moltiplicare la vecchia Ψ per un fattore $1/\sqrt{C}$ in modo da ottenere una nuova funzione d'onda a norma 1, ancora soluzione dell'equazione, a cui possiamo attribuire il significato di densità di probabilità. Una conseguenza tuttavia è che, per applicare l'interpretazione probabilistica della Ψ è necessario che la funzione d'onda abbia norma finita, sia cioè una funzione a quadrato sommabile. Un vantaggio è che a queste funzioni si applica anche il formalismo delle trasformate di Fourier. Inoltre, se normalizziamo a 1 una funzione d'onda calcolata in un istante tgenerico, essa rimarrà normalizzata a 1 anche in tutti gli istanti successivi, dato che l'hamiltoniano \hat{H} conserva la norma nel tempo. L'interpretazione probabilistica quindi si preserva nell'evoluzione temporale.

Il fatto di attribuire un significato probabilistico alla funzione d'onda ha una conseguenza diretta sulla modalità con cui possiamo confrontare la Ψ calcolata nella teoria con l'esito di misure di posizione in un esperimento. Quello che Born sostiene è che, con qualche dispositivo opportuno, come un rivelatore che abbia un'appropriata risoluzione spaziale, possiamo misurare la posizione \mathbf{r} di una particella con un'indeterminazione anche piccola, ma la singola misura non basta. Infatti, in misure ripetute con lo stesso apparato e avendo preparato il sistema al tempo t = 0 sempre allo stesso modo (stessa particella, stessa buca di potenziale, ecc.) otterremo misure di posizione al tempo t diverse ad ogni misura. Tracciando un istogramma con la frequenza dei valori di **r** misurati nella serie di misure vedremo che, al tendere del numero di ripetizioni all'infinito, l'istogramma convergerà alla forma della funzione $|\Psi(\mathbf{r},t)|^2$. Il tipo di esperimento ripetuto che Born aveva in mente, era un esperimento di diffusione dove le particelle arrivano ad una ad una verso un bersaglio, preparate allo stesso modo, e poi seguono percorsi diversi dopo aver interagito con il bersaglio, accumulandosi ai rivelatori secondo la distribuzione statistica fissata dalla funzione d'onda. Tradotto nel caso degli stati stazionari nella buca di potenziale, ciò implica una delocalizzazione della particella nella buca stessa, ma questo non vuol dire che la massa o la carica della particella vengono effettivamente spalmate nello spazio, come fosse un budino; vuol dire piuttosto che non abbiamo modo di sapere quale sarebbe l'esito di una singola misura di posizione della particella. Se eseguissimo la misura, la troveremmo localizzata in qualche punto entro la buca, ma non sappiamo quale, sappiamo solo che se ripetiamo più volte la misura troveremo una distribuzione statistica fissata dalla $|\Psi|^2$. Ad esempio, se la particella si trova nello stato stazionario con n = 2 della buca infinita, allora non troveremo mai il valore x = 0 come esito della misura, perchè in x = 0 la funzione d'onda di quello stato ha un nodo; la particella non sarà mai trovata in quel punto.

Dato che $d\mathcal{P} = d^3r |\Psi|^2$ è una probabilità, ne segue che $\rho = |\Psi|^2$ è una densità di probabilità. Ci possiamo allora chiedere se esiste una corrispondente densità di corrente **j** tale che valga una legge di continuità

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{j} = 0 \tag{5.50}$$

in analogia al caso della densità di carica e della densità di corrente elettrica in un mezzo conduttore, o al caso della densità e corrente di massa in un fluido. In quei casi la legge di continuità riflette la conservazione della carica e della massa, mentre nel caso della Ψ si tratta delle conservazione della norma. Consideriamo la variazione nel tempo dell'integrale di $\rho(\mathbf{r})$ calcolato entro un volume \mathcal{V} finito racchiuso da una superficie S:

$$\frac{d}{dt} \int_{\mathcal{V}} d^3 r \ \rho = \int_{\mathcal{V}} d^3 r \ \frac{\partial \rho}{\partial t} = \int_{\mathcal{V}} d^3 r \ \frac{\partial}{\partial t} (\Psi^* \Psi)$$

=
$$\int_{\mathcal{V}} d^3 r \ \left[\Psi^* \left(\frac{\partial}{\partial t} \Psi \right) + \left(\frac{\partial}{\partial t} \Psi^* \right) \Psi \right] .$$
(5.51)

Usiamo l'equazione di Schrödinger per rimpiazzare le derivate temporali in termini dell'operatore \hat{H} :

$$\int_{\mathcal{V}} d^3 r \, \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \int_{\mathcal{V}} d^3 r \, \left[\Psi^*(\hat{H}\Psi) - (\hat{H}\Psi^*)\Psi \right]$$
$$= -\frac{\hbar}{2mi} \int_{\mathcal{V}} d^3 r \, \left[\Psi^*(\nabla^2 \Psi) - (\nabla^2 \Psi^*)\Psi \right]$$
$$= -\frac{\hbar}{2mi} \int_{\mathcal{V}} d^3 r \, \boldsymbol{\nabla} \cdot \left[\Psi^*(\boldsymbol{\nabla}\Psi) - (\boldsymbol{\nabla}\Psi^*)\Psi \right]$$
$$= -\frac{\hbar}{2mi} \int_{\mathcal{S}} \left[\Psi^*(\boldsymbol{\nabla}\Psi) - (\boldsymbol{\nabla}\Psi^*)\Psi \right] \cdot d\mathbf{a} \,. \tag{5.52}$$

L'ultima espressione può essere interpretata come il flusso di una densità di corrente definita in questo modo

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} \left[\Psi^* (\boldsymbol{\nabla} \Psi) - (\boldsymbol{\nabla} \Psi^*) \Psi \right] .$$
 (5.53)

Allora la catena di uguaglianze di prima può essere sintetizzata con la relazione

$$\int_{\mathcal{V}} d^3 r \, \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{j} \right] = 0 \tag{5.54}$$

che deve valere per qualsiasi volume ${\mathcal V}$ e, dunque, implica l'equazione di continuità

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot \mathbf{j} = 0 \tag{5.55}$$

a cui si può attribuire il seguente significato: una diminuzione o un aumento della probabilità che una particella si trovi in un volume assegnato è compensato esattamente da un flusso di probabilità in uscita o in entrata attraverso la superficie che racchiude il volume. Tutto va come per il flusso di carica elettrica o come il flusso di massa in un fluido, salvo che qui la quantità \mathbf{j} rappresenta la densità di corrente di probabilità. Questo grandezza ci servirà tra poco per trattare gli stati di particelle libere che diffondono da barriere di potenziale.

5.4 Barriera di potenziale

Per imparare a lavorare con stati stazionari di particelle asintoticamente libere cominciamo dal caso di particelle soggette ad una barriera di potenziale che, per semplicità prendiamo a forma di scalino in una dimensione:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{per } x \le 0 \text{ (regione I)} \\ V_0 & \text{per } x > 0 \text{ (regione II)} . \end{cases}$$
(5.56)

In fisica classica una particella che ha un'energia E minore dell'altezza dello scalino V_0 rimarrebbe confinata nel semispazio x < 0; se inizialmente si muove verso destra, quando arriva alla barriera rimbalza elasticamente e torna indietro. Se invece la particella ha un'energia $E > V_0$, allora può muoversi in tutto lo spazio, venendo accelerata o decelerata dalla barriera a seconda del verso di percorrenza. Qui vogliamo dimostrare che, se le dinamica della particella è descritta dall'equazione di Schrödinger, allora possono accadere due effetti classicamente proibiti: 1) per $E < V_0$ la particella può essere trovata anche a destra della barriera; 2) per $E > V_0$ la particella può essere riflessa dalla barriera.

Iniziamo con il caso $E < V_0$. Come abbiamo fatto per la buca quadra, anche qui dividiamo lo spazio in zone dove V(x) è costante. Nella regione I l'equazione di Schrödinger stazionaria è $\psi''(x) = -(2mE/\hbar^2)\psi(x)$, ovvero $\psi''(x) = -k^2\psi(x)$ con $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$, che ha soluzioni del tipo

$$\psi_{\mathrm{I}}(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \,. \tag{5.57}$$

92



Qui abbiamo scelto di scriverle in forma complessa, anziché in forma di seni e coseni, ma le due versioni sono equivalenti dato che si passa dall'una all'altra tramite combinazioni lineari. Nella regione II l'equazione è $\psi''(x) = [2m(V_0 - E)/\hbar^2]\psi(x)$, ovvero $\psi''(x) = q^2\psi(x)$ con $q = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$, che ha soluzioni del tipo

$$\psi_{\mathrm{II}}(x) = C e^{-qx} \tag{5.58}$$

dove abbiamo scartato la soluzione divergente e^{qx} . Prima di imporre le condizioni di continuità delle funzioni e delle derivate in x = 0, dobbiamo discutere un problema relativo alla norma di queste funzioni, in particolare al fatto che la norma della funzione $\psi_{\rm I}$ non esiste. Infatti l'integrale

$$\int_{-\infty}^{0} d^3r \ |\psi_{\rm I}|^2 = \int_{-\infty}^{0} d^3r \ |Ae^{ikx} + Be^{-ikx}|^2 \tag{5.59}$$

diverge, dato che il modulo quadro della funzione si mantiene finito anche a quando $|x| \to \infty$. Come procediamo? Ci sono almeno tre strade equivalenti:

- Possiamo considerare la regione I come una buca il cui gradino di sinistra è posto a $x = -a \operatorname{con} a$ talmente grande da poter trascurare il suo effetto nella dinamica intorno alla barriera posta in x = 0. Allora la ψ_{I} ha norma finita, in quanto l'integrale di prima si estende su una regione finita. Si avranno soluzioni oscillanti come per la buca quadra, con uno spettro discreto di vettori d'onda k che devono essere multipli interi di π/a . Lo spettro è denso se a è grande. Così facendo otterremo risultati che contengono a, ma la fisica dell'interazione tra la particella e la barriera potrà essere estratta tenendo i termini finiti nel limite $a \to \infty$. Per quanto questa procedura possa sembrare cruda e inelegante, vale la pena ricordare che è proprio ciò che viene normalmente fatto quando l'equazione di Schrödinger viene risolta numericamente al computer. In tal caso, di solito, si rimpiazza l'intervallo spaziale infinito con una scatola di larghezza finita che contiene la fisica che interessa. Se la scatola è sufficientemente grande, i risultati non dipenderanno dalla sua larghezza.
- Possiamo insistere nella richiesta che la funzione d'onda rappresenti una singola particella e che sia a quadrato sommabile. È vero che la $\psi_{\rm I}$ scritta

sopra non gode di questa proprietà, ma nulla ci impedisce di costruire una nuova ψ a quadrato sommabile come combinazione lineare delle $\psi_{\rm I}$ con diversi valori di k, ad esempio della forma $\int dk \ g(k)e^{ikx}$. In questo modo possiamo ottenere un pacchetto d'onde che rappresenta una particella in movimento. Il prezzo che si paga è un'incertezza Δk sul vettore d'onda a cui corrisponde un'incertezza Δp sulla quantità di moto. Che ci sia questa incertezza è realistico: in ogni esperimento reale c'è un margine di errore su p.

• Possiamo rinunciare a localizzare la particella e passare invece ad una descrizione in termini di flusso di particelle. Più precisamente possiamo impostare il problema come un processo di diffusione in cui si hanno particelle incidenti, trasmesse e riflesse dalla barriera. In un approccio del genere non ha importanza sapere con quale probabilità una particella possa essere trovata in un dato intervallo spaziale, ma piuttosto ci interessa sapere quant'è il numero di particelle che passano nell'unità di tempo da un punto assegnato viaggiando nell'una o nell'altra direzione. Invece della densità di probabilità ρ ci interessa la densità di corrente di probabilità j.

Scegliamo quest'ultimo punto di vista e vediamo come possiamo usare le soluzioni libere dell'equazione di Schrödinger stazionaria per estrarre le informazioni sul comportamento fisico del sistema. A tale scopo prendiamo una soluzione generica nella forma di un'onda piana Ae^{ikx} e calcoliamoci la densità di corrente j a partire dalla definizione (5.53) in una dimensione:

$$j = \frac{\hbar}{2mi} \left[A^* e^{-ikx} \left(\frac{d}{dx} A e^{ikx} \right) - \left(\frac{d}{dx} A^* e^{-ikx} \right) A e^{ikx} \right] = |A|^2 \frac{\hbar k}{m} .$$
(5.60)

La stessa onda piana ha densità di probabilità $\rho = |A|^2$ e dunque possiamo scrivere $j = \rho \hbar k/m = \rho p/m$. Questo risultato è analogo al risultato classico per un fluido, la cui densità di corrente è legata alla densità di particelle da $j = \rho v$ dove v = p/m. Nel caso quantistico non sappiamo dove si trovano le particelle, ma la quantità j ci dà, in senso statistico, il numero di particelle che passano nell'unità di tempo per un punto assegnato. Nel caso dell'onda Ae^{ikx} le particelle si muovono da sinistra a destra (verso valori positivi della x) e il flusso è proporzionale a $|A|^2$ e k. Analogamente per un'onda piana Be^{-ikx} le particelle vanno da destra a sinistra e il flusso è proporzionale a $|B|^2$ e k.

Immaginiamo una situazione in cui un flusso stazionario di particelle incide sulla barriera da sinistra verso destra nel regione I, e fissiamo arbitrariamente l'ampiezza dell'onda incidente al valore A = 1. In regime stazionario, a questo flusso incidente corrisponderà anche un flusso di particelle riflesse, nello stesso semispazio. Formalmente ciò equivale a scrivere

$$\psi_{\mathrm{I}}(x) = e^{ikx} + Re^{-ikx} \tag{5.61}$$

5.4. BARRIERA DI POTENZIALE

dove R è l'ampiezza dell'onda riflessa. Poi riscriviamo la soluzione nella regione II come

$$\psi_{\rm II}(x) = T e^{-qx} \tag{5.62}$$

dove T sta per trasmessa, anche se in questo caso non si tratta di una vera e propria trasmissione di particelle, ma solo di una coda esponenziale sotto la barriera. Ora imponiamo le condizioni di continuità della funzione e della derivata prima in x = 0:

$$\begin{cases} 1+R=T\\ ik(1-R) = -qT . \end{cases}$$
(5.63)

Moltiplicando la prima per q e sommando si ottiene

$$R = \frac{k - iq}{k + iq} \tag{5.64}$$

che inserito nella prima dà anche

$$T = \frac{2k}{k + iq} , \qquad (5.65)$$

e il problema è risolto, per qualsiasi valore di E compreso tra 0 e V_0 .

Osserviamo a questo punto che l'ampiezza dell'onda riflessa R, essendo il rapporto tra un numero e il suo complesso coniugato, ha modulo quadro uguale a 1. Questo dovevamo aspettarcelo, perché la densità di corrente dell'onda incidente vale $\hbar k/m$ per costruzione, mentre quella dell'onda riflessa vale $-(\hbar k/m)|R|^2$. Inoltre la corrente a destra della barriera è nulla, perché se applichiamo la definizione (5.53) ad una funzione reale otteniamo sempre 0. Dunque, se vogliamo che lo stato sia stazionario, tante particelle devono uscire nell'unità di tempo quante ne entrano, e questo implica che i flussi in entrata e uscita nella regione I devono compensarsi esattamente e quindi $|R|^2 = 1$.

Se il risultato per R ci può sembrare ragionevole anche interpretando la riflessione come un rimbalzo classico, quello per T ci crea qualche problema in più. In particolare, il fatto che T sia diverso da zero implica, secondo l'interpretazione probabilistica della funzione d'onda, che una particella incidente da sinistra possa essere trovata, con probabilità non nulla, anche in una regione di x positivi. Tale regione è classicamente proibita, in quanto una particella classica avente energia meccanica E non può in alcun modo trovarsi in punti dello spazio dove l'energia potenziale V_0 è maggiore di E, dato che questo implicherebbe un'energia cinetica negativa. A pensarci bene, lo stesso problema ce l'avevamo anche per gli stati legati della buca quadra. Se torniamo alla figura in sezione 5.2 vediamo che anche in quel caso si aveva uno sconfinamento delle funzioni d'onda al di fuori della buca e l'unico modo per evitare il problema era di mandare V_0 all'infinito. Ma per un valore di V_0 finito, il problema è inevitabile. Ma in realtà non si tratta di un problema, anzi; come vedremo nella sezione successiva parlando di *effetto tunnel*, la natura in effetti ammette questi "sconfinamenti" e l'equazione di Schrödinger li descrive correttamente, mentre la meccanica classica non può farlo.

Ora trattiamo il caso $E > V_0$. La particella ha abbastanza energia per passare oltre la barriera. Classicamente, la particella che viene da sinistra verso destra con una certa velocità proseguirà a destra con una velocità inferiore. Quantisticamente possiamo considerare un flusso di particelle in ingresso da sinistra come un'onda piana di ampiezza 1, che dà luogo ad un'onda piana riflessa di ampiezza R e una trasmessa di ampiezza T in questo modo:

$$\psi_{\mathrm{I}}(x) = e^{ikx} + Re^{-ikx}$$

$$\psi_{\mathrm{II}}(x) = Te^{iqx} ,$$
(5.66)

con $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ e $q = \sqrt{2m(E-V_0)/\hbar^2}$. Seguendo il ragionamento classico saremmo portati ad imporre R = 0, perchè non ci aspettiamo particelle che tornano indietro, ma dal punto di vista dell'equazione di Schrödinger non abbiamo ragioni per eliminare questo termine. Rispetto al caso $E < V_0$, l'unica differenza è che la soluzione a destra qui è un'onda piana, mentre prima era un esponenziale decrescente. I calcoli si ripetono allo stesso modo. Le condizioni di continuità in x = 0 danno

$$\begin{cases} 1+R=T\\ ik(1-R) = iqT . \end{cases}$$
(5.67)

e i risultati saranno gli stessi di prima, salvo sostituire $-q \, \operatorname{con} \, iq$. Il risultato sarà dunque

$$R = \frac{k-q}{k+q} \tag{5.68}$$

е

$$T = \frac{2k}{k+q} \,. \tag{5.69}$$

Per quanto riguarda la corrente j, a sinistra vale $j = (\hbar k/m)(1 - |R|^2)$, mentre a destra vale $j = (\hbar q/m)|T|^2$. Ma la conservazione del numero di particelle impone che queste due correnti siano uguali, ovvero

$$1 - |R|^2 = \frac{q}{k}|T|^2 , \qquad (5.70)$$

ed è facile verificare che le due espressioni precedenti per $R \in T$ soddisfano questa condizione, come ci si attende per stati stazionari.

Da questi risultati vediamo che la probabilità che una particella torni indietro, pur avendo energia sufficiente per superare la barriera, è diversa da zero. Si tratta di un comportamento incompatibile con il concetto di particella classica. È invece compatibile con la riflessione parziale di onde classiche, ad esempio sonore o luminose, quando incidono sulla superficie di separazione tra due mezzi con proprietà elettriche o elastiche diverse. Il rapporto tra flusso trasmesso e flusso riflesso vale

$$\frac{j_{\rm tr}}{j_{\rm rifl}} = \frac{q|T|^2}{k|R|^2} = \frac{4qk}{(k-q)^2} = \frac{4\sqrt{E(E-V_0)}}{(\sqrt{E}-\sqrt{E-V_0})^2} \,. \tag{5.71}$$

Se l'energia della particella è molto più grande dell'altezza della barriera, allora V_0 può essere trascurato e il rapporto tende all'infinito; si ha quindi trasmissione completa, senza riflessione, com'è giusto aspettarsi per barriere di altezza trascurabile. Invece per energia appena sopra soglia $(E - V_0 \rightarrow 0)$ il rapporto tende a zero e si ottiene riflessione completa. Notiamo qui, ma senza dimostrarlo (si suggerisce di farlo come esercizio), che questo risultato per il rapporto tra flusso trasmesso e riflesso non cambia se si fanno i calcoli prendendo un flusso unitario incidente da destra anziché da sinistra. Questa invarianza segue dal fatto che se ψ è una soluzione dell'equazione di Schrödinger, anche ψ^* lo è.

5.5 Effetto tunnel

Consideriamo un potenziale V(x) unidimensionale in forma di barriera quadra

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{per } |x| > a \text{ (regioni I e III)} \\ V_0 & \text{per } |x| \le a \text{ (regione II)}. \end{cases}$$
(5.72)

e cerchiamo soluzioni stazionarie con energia $E < V_0$. Come nel caso precedente, si tratta di stati asintoticamente liberi, che hanno la forma di onde piane, non normalizzabili. Come prima, lavoriamo in termini di flusso incidente, riflesso e trasmesso. Stavolta la soluzione ha stati liberi anche a destra della barriera. Assumendo un flusso unitario entrante da sinistra, possiamo scrivere le soluzioni dell'equazione di Schrödinger stazionaria in questo modo:

$$\psi_{I}(x) = e^{ikx} + Re^{-ikx}$$

$$\psi_{II}(x) = Ae^{qx} + Be^{-qx}$$

$$\psi_{III}(x) = Te^{ikx} ,$$

(5.73)

dove $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ e $q = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$.

Potremmo prendere il flusso incidente da destra invece che da sinistra, ma i risultati non cambierebbero, data la simmetria del potenziale. Notiamo anche che nella regione II dobbiamo tenere entrambi gli esponenziali reali, crescente e descrescente, perché il problema della divergenza di ψ non si pone, in quanti



si tratta di una regione limitata. Ora basta imporre le condizioni di continuità della funzione in $x=\pm a$

$$e^{-ika} + Re^{ika} = Ae^{-qa} + Be^{qa}$$

$$Te^{ika} = Ae^{qa} + Be^{-qa},$$
(5.74)

e della sua derivata prima

$$ik(e^{-ika} - Re^{ika}) = q(Ae^{-qa} - Be^{qa})$$

 $ikTe^{ika} = q(Ae^{qa} - Be^{-qa}).$ (5.75)

Le ultime due possono essere sostituite con la continuità della derivata logaritmica ψ'/ψ :

$$ik \frac{e^{-ika} - Re^{ika}}{e^{-ika} + Re^{ika}} = q \frac{e^{-2qa} - b}{e^{-2qa} + b}$$

$$ik = q \frac{e^{2qa} - b}{e^{2qa} + b},$$

(5.76)

dove abbiamo chiamato b = B/A. La prima la riscriviamo prima così

$$ik(e^{-ika} - Re^{ika})(e^{-2qa} + b) = q(e^{-ika} + Re^{ika})(e^{-2qa} - b).$$
 (5.77)

da cui

$$Re^{ika}[ik(e^{-2qa}+b)+q(e^{-2qa}-b)] = e^{-ika}[ik(e^{-2qa}+b)-q(e^{-2qa}-b)]$$
(5.78)

in modo da estrarre l'ampiezza R:

$$R = e^{-2ika} \frac{ik(e^{-2qa} + b) - q(e^{-2qa} - b)}{ik(e^{-2qa} + b) + q(e^{-2qa} - b)} .$$
(5.79)

La seconda equazione invece dà

$$ik(e^{2qa} + b) = q(e^{2qa} - b)$$
(5.80)

5.5. EFFETTO TUNNEL

ovvero

$$b = \frac{q - ik}{q + ik} e^{2qa} . ag{5.81}$$

Questa la possiamo usare nell'espressione precedente di R. Possiamo scrivere

$$e^{-2qa} + b = e^{-2qa} + \frac{q - ik}{q + ik}e^{2qa}$$

= $\frac{1}{q + ik}[(q + ik)e^{-2qa} + (q - ik)e^{2qa}]$ (5.82)

e usare le definizioni delle funzioni iperboliche $\cosh(x) = (e^x + e^{-x})/2 \operatorname{esinh}(x) = (e^x - e^{-x})/2$ in questo modo:

$$e^{-2qa} + b = \frac{2}{q+ik} [q\cosh(2qa) - ik\sinh(2qa)]$$
(5.83)

e analogamente

$$e^{-2qa} - b = \frac{2}{q+ik} [ik\cosh(2qa) - q\sinh(2qa)]$$
(5.84)

da cui

$$R = e^{-2ika} \frac{(k^2 + q^2)\sinh(2qa)}{2iqk\cosh(2qa) + (k^2 - q^2)\sinh(2qa)} .$$
 (5.85)

La densità di corrente è proporzionale a $|R|^2$ che vale

$$|R|^{2} = \frac{(k^{2} + q^{2})^{2} \sinh^{2}(2qa)}{4q^{2}k^{2} + (k^{2} + q^{2})^{2} \sinh^{2}(2qa)}.$$
(5.86)

Da questa si può ricavare direttamente $|T|^2$, dato che le due grandezze sono legate dalla conservazione del flusso totale: infatti la corrente netta a sinistra della barriera vale $k(1-|R|^2)$ mentre quella a destra vale $k|T|^2$, ma i due flussi devono essere uguali, e dunque $|T|^2 = 1 - |R|^2$, da cui

$$|T|^{2} = \frac{4q^{2}k^{2}}{4q^{2}k^{2} + (k^{2} + q^{2})^{2}\sinh^{2}(2qa)},$$
(5.87)

che possiamo riscrivere in questo modo

$$|T|^{2} = \left[1 + \frac{(k^{2} + q^{2})^{2}}{4q^{2}k^{2}}\sinh^{2}(2qa)\right]^{-1}.$$
 (5.88)

Per evidenziare l'andamento di questa funzione con l'energia delle particelle E conviene usare le definizioni di $k \in q$, introdurre l'energia riscalata $\epsilon = E/V_0$ e il parametro $\beta = 8ma^2V_0/\hbar^2$; quest'ultimo è il rapporto tra l'altezza della



barriera V_0 e la scala di energia tipica $\hbar^2/(2md^2)$ di una particella di massa m confinata in un intervallo spaziale pari alla larghezza d = 2a. Allora il risultato precedente diventa

$$|T|^{2} = \left[1 + \frac{\sinh^{2}\sqrt{\beta(1-\epsilon)}}{4\epsilon(1-\epsilon)}\right]^{-1}, \qquad (5.89)$$

che vale per $\epsilon < 1$. Per completezza diamo anche il risultato nel caso di energia sopra la barriera, $\epsilon > 1$, senza darne la derivazione (può essere un buon esercizio per lo studente):

$$|T|^{2} = \left[1 + \frac{\sin^{2}\sqrt{\beta(\epsilon - 1)}}{4\epsilon(\epsilon - 1)}\right]^{-1} .$$
 (5.90)

Nella figura mostriamo un caso tipico ottenuto con $\beta = 20$.

Ci sono almeno due aspetti notevoli in questo risultato. Il primo, già annunciato, è che $|T|^2$ è non nullo anche per energia sotto la barriera, cioè per $\epsilon < 1$. Questo significa che una frazione delle particelle incidenti oltrepassa la barriera, senza averne l'energia sufficiente da un punto di vista classico. Questo è noto come effetto tunnel quantistico. L'entità di questo effetto dipende dal parametro β . In particolare la funzione $|T|^2$ cresce da 0 per $\epsilon = 0$ al valore $1/[1 + (\beta/4)]$ per $\epsilon = 1$. Dunque l'effetto è piccolo se la massa m delle particelle è grande, in modo che β tenda all'infinito; questo è il caso di particelle la cui lunghezza d'onda tipica, $\lambda = h/p$, è molto piccola, e ogni particella si comporta come una biglia classica che incontra una parete impenetrabile. In quel limite, notiamo che $|T|^2$ in funzione di ϵ tende alla funzione a scalino che vale 0 per $\epsilon < 1$ e vale 1 per $\epsilon > 1$, come vorrebbe Newton. Ma per particelle leggere la penetrazione della funzione d'onda sotto barriera, che è determinata dalla sovrapposizione delle code esponenziali $e^{\pm qa}$, non è trascurabile e produce effetti misurabili. Ad esempio, se avviciniamo una punta metallica ad una superficie di un solido, gli elettroni del solido possono raggiungere la punta metallica, se questa è abbastanza vicina, superando la barriera di potenziale (il lavoro di estrazione) per effetto tunnel; questo è il principio di funzionamento dei microscopi ad effetto tunnel, correntemente utilizzati per caratterizzare proprietà strutturali dei materiali su scala atomica. Anche il decadimento α di un nucleo atomico radioattivo si spiega con l'effetto tunnel. Naturalmente nei casi realistici non si hanno barriere quadre come quella discussa qui, ma la forma della barriera non cambia la sostanza del discorso.

Il secondo aspetto interessante è che la trasmissione sopra barriera ha un andamento non monotono e, in particolare, la trasmissione è totale, ovvero $|T|^2 = 1$, solo per valori discreti della variabile ϵ . Per altri valori di ϵ una frazione delle particelle torna indietro, anche se avrebbero energia più che sufficiente per proseguire da un punto di vista classico. I valori per cui si ha trasmissione totale sono quelli per cui si annulla la funzione seno, ovvero $\sqrt{\beta(\epsilon-1)} = n\pi$, con *n* intero, che implica $E - V_0 = n^2 \pi^2 \hbar^2 / (8ma^2)$, che coincide con lo spettro (5.45) della buca quadra infinita di larghezza 2a e con il fondo della buca al valore di potenziale V_0 . La cosa può sembrare strana, perché qui abbiamo una barriera e non una buca. Ma il dilemma si risolve in questo modo: gli stati della buca infinita sono i modi normali di oscillazione per una particella vincolata in un intervallo di larghezza 2a; questi modi, sono funzioni seno e coseno che si annullano al bordo, e possono essere collegati con continuità a funzioni sinusoidali nelle regioni laterali che pure si annullano al bordo della barriera. L'espressione che abbiamo trovato per $|T|^2$ ci dice semplicemente che il raccordo ottimale tra le funzioni esterne e quella nella zona della barriera si ottiene quando le funzioni si annullano esattamente in $x = \pm a$; in tal caso la riflessione è nulla. Quando il raccordo non è ottimale, parte del flusso incidente torna indietro, un po' come succede nel problema dell'adattamento di impedenza in una linea di trasmissione elettrica o ottica. Ancora una volta, dunque, osserviamo un tipico comportamento ondulatorio.

I risultati che abbiamo ottenuto, benchè incompatibili con la fisica classica, ci possono sembrare tutto sommato ragionevoli se dimentichiamo l'idea di particelle localizzate e interpretiamo il tutto in termini di propagazione di onde. Ma, come detto all'inizio di questa sezione, avremmo potuto impostare il problema anche rappresentando singole particelle come pacchetti d'onda. Con un'opportuna scelta di una funzione g(k) avremmo potuto costruirci un pacchetto d'onde $\Psi(x,t) = A \int dk \ g(k) e^{i(kx-\omega t)}$, preparato a t = 0 in modo da essere localizzato in un piccolo intervallo Δx a sinistra della barriera e da avere velocità di gruppo v_g positiva. Risolvendo l'equazione di Schrödinger dipendente dal tempo, troveremmo che il pacchetto si muove verso la barriera e quando la raggiunge si deforma e si separa in due parti, l'una che procede a destra, l'altra che torna indietro a sinistra. Se il pacchetto iniziale aveva norma 1, il pacchetto trasmesso avrà norma $|T|^2$ e quello riflesso $|R|^2$, con T e R identici a quelli calcolati sopra. Ora, se identifichiamo la particella come il pacchetto stesso, allora siamo portati a concludere che la barriera spezza la particella in due parti. Immaginiamo ad esempio un elettrone che incide su una barriera di potenziale: l'idea che l'elettrone possa essere frammentato in due parti, ciascuna con una frazione di carica e di massa, ci sembra inconcepibile; e infatti lo è. In un esperimento in cui si misura la posizione di una particella dopo che questa ha interagito con una barriera di potenziale, ciò che si osserva è che la particella si trova o a sinistra o a destra, non un po' per parte. Inoltre, se si ripete l'esperimento N volte, sempre allo stesso modo, il rapporto tra il numero di casi in cui la particella viene trovata a sinistra e quello in cui viene trovata a destra tenderà al valore $|R|^2/|T|^2$, in accordo con l'interpretazione probabilistica della funzione d'onda. Dunque, il pacchetto si divide in due parti, non la particella; e il pacchetto porta con sé l'informazione su dov'è probabile trovare la particella, non su dov'è la particella. La differenza sembra sottile, ma è un aspetto cruciale della teoria.

5.6 Posizione, momento, energia

Se assumiamo che la dinamica di una particella sia determinata dall'equazione di Schrödinger, anziché dalle leggi di Newton, e se vale l'interpretazione probabilistica della funzione d'onda, allora una conseguenza immediata è la perdita di significato del concetto di traiettoria. Infatti, dato che l'equazione lascia indeterminata la posizione della particella entro la regione spaziale in cui la quantità $|\Psi|^2$ è diversa da zero, ogni volta che la taglia di questa regione è confrontabile con la taglia del sistema che stiamo studiando, allora non ha proprio senso tracciare una traiettoria. Questo è il caso dell'elettrone nell'atomo, per il quale l'equazione di Schrödinger fornisce stati stazionari delocalizzati in una regione grande quanto l'atomo stesso, oppure il caso di una particella in una buca quadra come quella discussa precedentemente. D'altra parte la meccanica ondulatoria, così come la meccanica matriciale sviluppata indipendentemente da Heisenberg, è nata proprio da una revisione critica del modello di Bohr a partire dalla sua incapacità di giustificare la contraddizione insita nell'uso combinato delle orbite classiche di Keplero e delle regole di quantizzazione: se l'elettrone è una particella che segue le orbite newtoniane. per quale motivo dovrebbe rimanere stabile su alcune di queste, senza emettere e assorbire radiazione, e su altre no? E quando l'elettrone "salta" da un'orbita all'altra, da dove passa e come fa a sapere su quale orbita deve saltare? Come pensava Heisenberg, le orbite dell'elettrone in realtà non sono osservabili e, quindi, devono uscire dalla teoria.

Il concetto di traiettoria può essere recuperato, ovviamente, nel limite in cui si applica il principio di corrispondenza, dove dobbiamo ritrovare i risultati della fisica classica. Ciò si ottiene nel caso in cui la delocalizzazione della Ψ che rappresenta la particella si manifesta su una scala spaziale talmente piccola rispetto alle dimensioni tipiche del problema (ad esempio rispetto alla precisione con cui è sufficiente determinare la sua posizione) da essere trascurabile ai fini della descrizione del moto. Anche un elettrone, in tal senso, può comportarsi come una particella classica: un fascio di elettroni in un tubo catodico soggetto a campi elettrici o magnetici che lo deflettono segue le leggi di Newton e dell'elettromagnetismo classico, dato che in quel caso la taglia minima del sistema è la larghezza del fascio, che può essere dell'ordine del millimetro, ad esempio, mentre la lunghezza d'onda quantistica, di de Broglie, degli elettroni è ordini di grandezza più piccola.

In fisica classica possiamo conoscere, almeno in linea di principio, la traiettoria così come la posizione e la velocità della particella in ogni istante. Se la traiettoria non è osservabile, quali sono le osservabili? Abbiamo già visto che la posizione è una grandezza osservabile, tramite opportuni rivelatori. La traccia lasciata in un'emulsione fotografica o un lampo di luce su uno schermo fluorescente ci possono dire dov'era una particella in un certo istante. Il confronto con la teoria però va fatto in modo statistico, perché l'esito di una singola misura può essere uno qualsiasi dei valori di **r** ammessi dalla funzione d'onda. Dato che $|\Psi|^2$ è una densità di probabilità, possiamo definire il valor medio della posizione osservata in un insieme di molte ripetizioni dell'esperimento in questo modo:

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int d^3 r \ \mathbf{r} |\Psi|^2 = \int d^3 r \ \Psi^* \mathbf{r} \Psi .$$
 (5.91)

Per una singola coordinata possiamo scrivere

$$\langle x \rangle = \int d^3 r \ \Psi^* x \Psi , \qquad (5.92)$$

dove conviene sottolineare che la x che compare nell'integrale è una variabile d'integrazione, e coincide con l'insieme di tutti i valori misurabili di x indipendentemente da dove si trova la particella; non va quindi confusa con la posizione della particella al tempo t. Analogamente possiamo calcolare

$$\langle x^2 \rangle = \int d^3 r \ \Psi^* x^2 \Psi \tag{5.93}$$

oppure la media di qualsiasi funzione f(x):

$$\langle f(x)\rangle = \int d^3r \ \Psi^* f(x)\Psi \ . \tag{5.94}$$

Una grandezza interessante è questa:

$$(\Delta x)^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 .$$
(5.95)

La quantità Δx ci dà informazioni sull'estensione spaziale della funzione d'onda; in particolare, ci dice quant'è l'incertezza sul valore della posizione x quando lo stato della particella è determinato dalla funzione d'onda Ψ . Nel caso degli stati di una particella in una buca quadra, Δx è dello stesso ordine della larghezza della buca; se invece, consideriamo un pacchetto d'onde, Δx è una misura della larghezza del pacchetto.

Cosa possiamo dire invece della velocità? Nel caso di un pacchetto d'onde, nel limite in cui si applica i principio di corrispondenza, abbiamo visto che possiamo identificare la velocità di gruppo del pacchetto con la velocità della particella, ma si tratta appunto di un caso limite. In generale non possiamo definire la velocità in questo modo. Possiamo invece ricorrere alla definizione di momento \mathbf{p} . In fisica classica si definisce $\mathbf{p} = m\mathbf{v} = m \ d\mathbf{r}/dt$; invece nello scrivere l'equazione di Schrödinger abbiamo identificato il momento con l'operatore $-i\hbar\nabla$. Esiste un qualche legame tra le due espressioni? La risposta è sì, ma solo per i valori medi, nella forma $\langle \mathbf{p} \rangle = m \ d\langle \mathbf{r} \rangle/dt$, alla condizione che le funzioni d'onda siano a quadrato sommabile e che il valor medio di \mathbf{p} sia

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int d^3 r \ \Psi^* \left(-i\hbar \boldsymbol{\nabla} \right) \Psi \ . \tag{5.96}$$

Per cominciare, consideriamo la derivata temporale del valor medio di x:

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt} = \frac{d}{dt} \int d^3r \ x |\Psi(\mathbf{r},t)|^2 = \int d^3r \ x \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\mathbf{r},t)|^2 , \qquad (5.97)$$

dove la dipendenza da t sta solo nella funzione d'onda. Dunque

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt} = \int d^3r \ x \left[\left(\frac{\partial}{\partial t} \Psi^* \right) \Psi + \left(\Psi^* \frac{\partial}{\partial t} \Psi \right) \right] \ . \tag{5.98}$$

Ora possiamo usare l'equazione di Schrödinger (5.1) e la sua complessa coniugata per scrivere

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt} = -\frac{1}{i\hbar} \int d^3r \ x \left[(\hat{H}\Psi^*)\Psi - \Psi^*(\hat{H}\Psi) \right] \ . \tag{5.99}$$

Ricordiamo che $\hat{H} = -\hbar^2 \nabla^2/2m + V(x)$ e notiamo che il termine scalare V(x) sparisce nella differenza, così che

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt} = \frac{\hbar}{2mi} \int d^3r \ x \left[(\nabla^2 \Psi^*) \Psi - \Psi^* (\nabla^2 \Psi) \right] \ . \tag{5.100}$$
Ora si tratta di integrare per parti, riconoscendo nel termine in parentesi quadra la divergenza del vettore $(\nabla \Psi^*)\Psi - \Psi^*(\nabla \Psi)$. Dunque

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt} = \frac{\hbar}{2mi} \int d^3r \, \boldsymbol{\nabla} \cdot \left\{ x \left[(\boldsymbol{\nabla}\Psi^*)\Psi - \Psi^*(\boldsymbol{\nabla}\Psi) \right] \right\}
- \frac{\hbar}{2mi} \int d^3r \, (\boldsymbol{\nabla}x) \cdot \left[(\boldsymbol{\nabla}\Psi^*)\Psi - \Psi^*(\boldsymbol{\nabla}\Psi) \right] \,.$$
(5.101)

Il primo integrale può essere scritto come l'integrale di superficie della grandezza in parentesi graffa, con la superficie presa all'infinito; dato che le funzioni d'onda sono a quadrato sommabile e si annullano all'infinito, l'integrale è nullo. Per quanto riguarda il secondo, basta considerare che il gradiente di x è il versore nella direzione x e, dunque

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt} = -\frac{\hbar}{2mi} \int d^3r \,\left[\left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi^* \right) \Psi - \Psi^* \left(\frac{\partial}{\partial x} \Psi \right) \right] \,. \tag{5.102}$$

Integrando un'ultima volta per parti solo il primo termine in parentesi quadra, si ottiene

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt} = \frac{\hbar}{mi} \int d^3r \ \Psi^* \left(\frac{\partial}{\partial x}\Psi\right) \tag{5.103}$$

ovvero

$$m\frac{d\langle x\rangle}{dt} = \int d^3r \ \Psi^* \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi \tag{5.104}$$

dove l'operatore differenziale in parentesi agisce sulla funzione alla sua destra. Considerando anche le coordinate $y \in z$, si ottiene il risultato

$$m\frac{d\langle \mathbf{r}\rangle}{dt} = \int d^3r \ \Psi^* \left(-i\hbar \boldsymbol{\nabla}\right) \Psi \tag{5.105}$$

che corrisponde alla relazione cercata

$$m\frac{d\langle \mathbf{r}\rangle}{dt} = \langle \mathbf{p}\rangle \tag{5.106}$$

se il valore medio del momento è definito come in (5.96). Questa relazione è utile per interpretare cosa succede nel limite classico, quando immaginiamo una particella come un pacchetto d'onde delocalizzato entro una piccola regione intorno al valor medio $\langle \mathbf{r} \rangle$. In altri casi, non serve molto. Invece, la definizione (5.96) è del tutto generale e importante, e la possiamo usare anche per calcolare il valore medio di qualsiasi funzione $g(\mathbf{p})$ nella forma

$$\langle g(\mathbf{p}) \rangle = \int d^3 r \ \Psi^* g\left(-i\hbar \mathbf{\nabla}\right) \Psi ,$$
 (5.107)

come ad esempio

$$\langle p^2 \rangle = \int d^3 r \ \Psi^* \left(-\hbar^2 \nabla^2 \right) \Psi \ . \tag{5.108}$$

Con queste definizioni di valori medi di posizione e momento, possiamo anche scrivere l'espressione del valor medio dell'energia di una particella. Nel formalismo dell'equazione di Schrödinger l'energia è rappresentata dall'operatore di Hamilton $\hat{H} = p^2/(2m) + V(\mathbf{r})$ dove $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$. Il suo valor medio sarà dunque

$$\langle \hat{H} \rangle = \int d^3 r \ \Psi^* \hat{H} \Psi = \int d^3 r \ \Psi^* \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \Psi .$$
 (5.109)

Ora notiamo due cose interessanti. La prima è che, anche se la funzione d'onda è complessa, il valore medio è reale. Infatti, se ne prendiamo il complesso coniugato, abbiamo

$$\langle \hat{H} \rangle^* = \int d^3 r \ \Psi(\hat{H}\Psi)^* , \qquad (5.110)$$

ma come abbiamo discusso in sezione 5.1, l'operatore \hat{H} è hermitiano e vale la (5.13), ovvero l'integrale di $\Psi(\hat{H}\Psi)^*$ è uguale all'integrale di $\Psi^*(\hat{H}\Psi)$, e dunque $\langle \hat{H} \rangle^* = \langle \hat{H} \rangle$. Ne segue che il valor medio è un numero reale. La seconda conseguenza interessante è che, se la funzione d'onda Ψ è la funzione d'onda di uno stato stazionario di norma unitaria e di energia E, ovvero $\hat{H}\Psi = E\Psi$ allora il valor medio diventa

$$\langle \hat{H} \rangle = \int d^3 r \ \Psi^* \hat{H} \Psi = \int d^3 r \ \Psi^* E \Psi = E \int d^3 r \ |\Psi|^2 = E .$$
 (5.111)

Inoltre possiamo calcolare l'incertezza sull'energia in questo modo

$$(\Delta E)^2 = \langle (\hat{H} - \langle \hat{H} \rangle)^2 \rangle = \langle \hat{H}^2 \rangle - E^2 , \qquad (5.112)$$

e osservare che

$$\langle \hat{H}^2 \rangle = \int d^3 r \ \Psi^* \hat{H} \hat{H} \Psi = E \int d^3 r \ \Psi^* \hat{H} \Psi = E^2 \int d^3 r \ |\Psi|^2 = E^2 , \quad (5.113)$$

da cui risulta che l'incertezza ΔE è nulla. Gli stati stazionari sono stati di energia fissata: misurando l'energia di una particella in repliche dello stesso sistema si troverà sempre lo stesso valore di E. Al contrario, se la funzione Ψ è una combinazione lineare di diverse autofunzioni di \hat{H} , come ad esempio per un pacchetto d'onde piane, allora la misura di E può dare valori diversi e ΔE ha un valore non nullo.

Abbiamo visto che l'hermitianità di H implica che il suo valor medio è reale. Notiamo che anche la posizione \mathbf{r} si comporta come un operatore lineare

hermitiano, dato agisce sulle Ψ come un semplice fattore moltiplicativo reale, e dunque

$$\int d^3r \ \Psi^* \mathbf{r} \Psi = \int d^3r \ (\mathbf{r} \Psi)^* \Psi \ . \tag{5.114}$$

Questo implica che il valor medio della posizione è reale, e noi in effetti vogliamo che lo sia. Come regola generale, che segue dalla natura stessa delle procedure di misura, vogliamo che l'esito della misura di una qualsiasi grandezza fisica sia un numero reale e, quindi, anche il suo valor medio su misure ripetute lo sia. Abbiamo visto che questo è vero per l'energia e la posizione. È vero anche per il momento? Verifichiamo che \mathbf{p} , quando agisce sulle funzioni d'onda, è un operatore hermitiano e che il valor medio è reale. Lo mostriamo in una dimensione per semplicità:

$$\langle p_x \rangle - \langle p_x \rangle^* = \int dx \ \Psi^*(p_x \Psi) - \int dx \ \Psi(p_x \Psi)^*$$

$$= \int dx \ \left[\Psi^*(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi) - \Psi(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \Psi)^* \right]$$

$$= -i\hbar \int dx \ \left[\Psi^* \frac{\partial}{\partial x} \Psi + \Psi \frac{\partial}{\partial x} \Psi^* \right] = -i\hbar \int dx \ \frac{\partial}{\partial x} (\Psi^* \Psi) = 0 .$$
(5.115)

dove abbiamo usato il fatto che l'ultimo integrale è uguale alla differenza dei valori di $|\Psi|^2$ calcolati in $x = \pm \infty$, ma la funzione d'onda è a quadrato sommabile e si annulla all'infinito. Dunque $\langle p_x \rangle$ è un numero reale. In modo analogo lo si dimostra per $\langle \mathbf{p} \rangle$ in tre dimensioni.

Le funzioni a quadrato sommabile ammettono la trasformata di Fourier. Questo fatto ha implicazioni interessanti nel calcolo dei valori medi, e non solo. Sia $\tilde{\Psi}(\mathbf{k}, t)$ la trasformata di Fourier di $\Psi(\mathbf{r}, t)$ definita dalle relazioni

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{k},t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 r \ \Psi(\mathbf{r},t) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}
\Psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 k \ \tilde{\Psi}(\mathbf{k},t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$
(5.116)

e riscriviamo il valor medio di **p**, definito da

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int d^3 r \ \Psi^*(\mathbf{r}, t) \left(-i\hbar \nabla\right) \Psi(\mathbf{r}, t) , \qquad (5.117)$$

sfruttando l'espressione di $\Psi(\mathbf{r}, t)$ come trasformata di Fourier della $\Psi(\mathbf{k}, t)$:

$$\langle \mathbf{p} \rangle = -i\hbar \int d^3 r \ \Psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{\nabla} \left[\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 k \ \tilde{\Psi}(\mathbf{k}, t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right] .$$
(5.118)

Scambiando l'ordine di integrazione e applicando il gradiente rispetto alla posizione, otteniamo

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p} \rangle &= \frac{-i\hbar}{(2\pi)^{3/2}} \iint d^3 r \, d^3 k \, \Psi^*(\mathbf{r},t) \tilde{\Psi}(\mathbf{k},t) \boldsymbol{\nabla} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \frac{\hbar}{(2\pi)^{3/2}} \iint d^3 r \, d^3 k \, \mathbf{k} \Psi^*(\mathbf{r},t) \tilde{\Psi}(\mathbf{k},t) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \\ &= \frac{\hbar}{(2\pi)^{3/2}} \iint d^3 r \, d^3 k \, \mathbf{k} \left[\Psi(\mathbf{r},t) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right]^* \tilde{\Psi}(\mathbf{k},t) \\ &= \int d^3 k \, \left[\frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int d^3 r \, \Psi(\mathbf{r},t) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right]^* \hbar \mathbf{k} \tilde{\Psi}(\mathbf{k},t) \\ &= \int d^3 k \, \tilde{\Psi}^*(\mathbf{k},t) \hbar \mathbf{k} \tilde{\Psi}(\mathbf{k},t) \,. \end{aligned}$$
(5.119)

Possiamo usare la relazione $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ per riscrivere le trasformate di Fourier così:

$$\widetilde{\Psi}(\mathbf{p},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3 r \ \Psi(\mathbf{r},t) e^{-i\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\cdot\mathbf{r}}
\Psi(\mathbf{r},t) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3/2}} \int d^3 p \ \widetilde{\Psi}(\mathbf{p},t) e^{i\frac{\mathbf{p}}{\hbar}\cdot\mathbf{r}}$$
(5.120)

e il valor medio di ${\bf p}$ diventa

$$\langle \mathbf{p} \rangle = \int d^3 p \; \tilde{\Psi}^*(\mathbf{p}, t) \mathbf{p} \tilde{\Psi}(\mathbf{p}, t)$$
 (5.121)

che fa il paio con la precedente

$$\langle \mathbf{r} \rangle = \int d^3 r \ \Psi^*(\mathbf{r}, t) \mathbf{r} \Psi(\mathbf{r}, t) .$$
 (5.122)

Rispetto alla definizione (5.96), nella nuova espressione (5.121) la grandezza **p** si comporta come un fattore moltiplicativo, che coincide con la variabile d'integrazione, e non come un operatore differenziale.

Questo risultato ci fa intuire un aspetto interessante della teoria: all'insieme delle funzioni d'onda definite nello spazio delle coordinate possiamo associare un insieme di funzioni d'onda nello spazio dei momenti, i due insiemi essendo legati dalle trasformate di Fourier. La stessa grandezza fisica è rappresentata in modo diverso nei due spazi, ma il valor medio sarà lo stesso. Una conseguenza, ad esempio, è che possiamo calcolare il valore medio di qualsiasi funzione di \mathbf{p} nello spazio dei momenti senza bisogno di applicare operatori differenziali. Possiamo scrivere

$$\langle p^2 \rangle = \int d^3 p \; \tilde{\Psi}^*(\mathbf{p}, t) p^2 \tilde{\Psi}(\mathbf{p}, t) = \int d^3 p \; p^2 |\tilde{\Psi}(\mathbf{p}, t)|^2 \;. \tag{5.123}$$

Possiamo calcolare anche l'indeterminazione sul valore del momento. In una dimensione si ha

$$(\Delta p_x)^2 = \langle (p_x - \langle p_x \rangle)^2 \rangle = \langle p_x^2 \rangle - \langle p_x \rangle^2 .$$
 (5.124)

La grandezza Δp_x è dunque fissata dall'estensione della funzione d'onda che rappresenta la particella nello spazio dei momenti, esattamente come Δx è fissata dall'estensione della funzione d'onda nello spazio delle coordinate. Ma come abbiamo già visto nella sezione 4.3 le trasformate di Fourier hanno la proprietà che il prodotto delle rispettive larghezze non può assumere valori arbitrari. Per pacchetti gaussiani o simili avevamo visto che $(\Delta x)(\Delta k) \sim O(1)$, che corrisponde a

$$(\Delta x)(\Delta p_x) \sim \mathcal{O}(\hbar) . \tag{5.125}$$

In effetti, si può dimostrare che, in qualsiasi stato si trovi una particella, vale sempre la diseguaglianza

$$(\Delta x)(\Delta p_x) \ge \frac{\hbar}{2} . \tag{5.126}$$

Questo è noto come *principio di indeterminazione* di Heisenberg. Il suo significato è che non possiamo determinare con certezza sia la posizione che il momento di una particella in un dato istante. Se riduciamo l'incertezza sulla posizione aumenta l'incertezza sul momento, e viceversa. È anche un modo diverso per esprimere l'impossibilità di misurare la traiettoria della particella istante per istante.

Il principio di indeterminazione è uno dei aspetti più noti della meccanica quantistica e uno dei primi che si affrontano nello sviluppo formale della teoria. Si potrebbe dimostrare che esso deriva direttamente dalla non commutatività degli operatori che rappresentano le grandezze fisiche posizione e momento. Ma qui non andiamo oltre. Il nostro scopo era quello di introdurre la fisica dei quanti da Planck a Schrödinger. La meccanica quantistica da un punto di vista più formale ed esaustivo la lasciamo ai corsi del terzo anno. Queste lezioni sono solo l'antipasto di una teoria che si presenta con caratteri molto diversi da quelli familiari della meccanica newtoniana. Apparentemente si tratta di una teoria che crea un sacco di problemi, come la delocalizzazione spaziale delle particelle e l'apparente violazione di regole che ritenevamo assodate (si pensi all'effetto tunnel, ad esempio). In realtà i problemi hanno a che fare con l'inadeguatezza dei concetti che normalmente applichiamo alla descrizione della realtà che ci circonda; se ci ostiniamo ad usarli per tutti i fenomeni finiamo per cadere in contraddizione con le osservazioni empiriche. La nuova teoria ci fornisce nuovi concetti e nuovi strumenti formali per risolvere le contraddizioni. Si tratta solo di essere mentalmente flessibili. I risultati ripagheranno lo sforzo.

110 CAPITOLO 5. LA FUNZIONE D'ONDA E IL SUO SIGNIFICATO

FD, Trento, versione del 15 aprile 2024

L'immagine di copertina è un modello di atomo che J.J.Thomson ha presentato ad una lezione alla Royal Institution nel 1905. L'immagine, in bianco e nero, è quella riprodotta a p.13 di *Niels Bohr and the Quantum Atom*, di Helge Kragh (Oxford University Press, Oxford 2012), liberamente colorata da FD.