

Cenni di Meccanica quantistica

1) Introduzione

I fisici del diciannovesimo secolo cercarono ragionevolmente di applicare le leggi di Newton, che avevano avuto grande successo nell'interpretare i fenomeni puramente meccanici, anche ai sistemi fisici microscopici. Lo studio dell'Elettromagnetismo, con Maxwell, si era completato, con la definitiva scoperta, oltre che della natura elettrica dell'atomo, anche della natura elettromagnetica della luce.

Come già discusso, una prima grossa difficoltà in questo tentativo di applicazione, alla luce delle equazioni di Maxwell e contemporaneamente delle leggi di Newton, è costituita dall'impossibilità di giustificare la stabilità di un sistema atomico che soddisfi a tali leggi. A questo si aggiungono diverse altre situazioni, su cui non possiamo approfondire, in cui la meccanica newtoniana (detta spesso meccanica classica o fisica classica) non funziona; ad esempio i calori specifici dei gas e la radiazione del corpo nero. I fisici di fine 19° secolo ne erano perfettamente consapevoli e ci si attendeva una svolta decisiva con la costruzione di un impianto teorico completamente nuovo per i fenomeni microscopici. Tale impianto avrebbe dovuto contenere, secondo il principio di corrispondenza, la meccanica newtoniana come caso particolare quando le dimensioni del sistema sono molto maggiori di quelle atomiche.

A questo proposito l'inizio del secolo scorso (Einstein, 1905) ha visto la teoria della Relatività (ristretta), che si riduce alla meccanica classica per velocità molto minori della velocità della luce; ne abbiamo studiato alcuni elementi essenziali, sia di Cinematica che di Dinamica. Per quanto riguarda i fenomeni microscopici, abbiamo studiato la teoria di Bohr per l'atomo di idrogeno (1913), che ha avuto il merito di interpretare gli spettri di emissione e di assorbimento di questo atomo, cosa impossibile con la meccanica classica; come abbiamo constatato, la teoria di Bohr era ancora basata sulla meccanica classica, a cui si aggiungevano alcune "ipotesi ad hoc" che fornivano in modo semplice una "ricetta" per calcolare i livelli energetici dell'atomo in accordo con i dati sperimentali (spettri di emissione e assorbimento). Nemmeno Bohr era soddisfatto della situazione e contribuiva a lavorare per la svolta teorica decisiva prima accennata. L'ultimo contributo teorico da noi studiato è stato l'ipotesi di De Broglie (1924) sulla natura ondulatoria delle particelle elementari e l'ultimo fatto sperimentale da noi analizzato, collegato a tale ipotesi: l'esperienza di Davisson e Germer (1925-1927) sulla diffrazione degli elettroni.

Proprio intorno al 1927 ha preso forma la costruzione teorica completamente nuova che tutti i fisici auspicavano, che prende il nome di Meccanica quantistica (non relativistica), con un contributo importante da parte di diversi scienziati, ma in particolare di Heisenberg (tedesco), Schrödinger (austriaco) e Dirac (inglese). Su questa costruzione tenteremo di dare alcuni cenni nei prossimi paragrafi; con ciò che diremo saranno inseriti nel nuovo quadro sia i risultati di Bohr che l'ipotesi di De Broglie.

2) Stati di un sistema e rappresentazione di Schrödinger

La Meccanica Quantistica è governata da un sistema di assiomi che descrivono il comportamento di un sistema fisico microscopico, ad esempio un elettrone libero o soggetto ad un campo elettrico come nel caso dell'elettrone dell'atomo di idrogeno nel campo elettrico del protone; tali assiomi definiscono gli stati fisici del sistema e la loro evoluzione temporale.

Nella meccanica classica, se ci riferiamo ad esempio ad una singola particella in interazione, il suo stato fisico (più brevemente **stato**) a un dato istante t è rappresentato dal vettore posizione $\vec{r}(t)$. Come noto, per studiare il vettore posizione occorre applicare un insieme di leggi (leggi di Newton, principi di conservazione) che permettono di ricavare $\vec{r}(t)$ dalla conoscenza di $\vec{r}(0)$ e di $\vec{v}(0)$.

In Meccanica Quantistica la situazione è completamente diversa: gli stati possibili di un sistema sono rappresentati dagli elementi di uno spazio vettoriale dotato di prodotto scalare (che chiameremo appunto spazio dei **vettori di stato**) e ogni grandezza fisica è rappresentata da un operatore che agisce sui vettori di stato, in modo da ottenere i possibili valori delle grandezze fisiche a cui l'operatore è associato (chiarirò meglio cosa intendo con questo nel prossimo paragrafo).

Le possibili grandezze fisiche che si possono costruire (che chiameremo **osservabili**), per esempio per una particella in interazione, sono quelle della meccanica classica (su tutte l'energia, che sarà l'unica su cui potrò fare un discorso articolato in questi appunti). Ma ve ne sono anche altre del tutto nuove, completamente "quantistiche", come la parità o il momento angolare intrinseco (**spin**) di una particella; non ci potremo occupare ora di queste ultime, come potete facilmente immaginare.

Finora tutto appare molto nebuloso (per usare un eufemismo...); per fortuna la meccanica quantistica consente percorsi non troppo complicati per parlare di vettori di stato e osservabili, in particolare l'osservabile energia (che come già detto sarà l'unica che tratteremo con un minimo di articolazione). Gli assiomi della teoria (sui quali non mi posso soffermare, dovete fidarvi...) consentono vari modi di descrivere vettori e osservabili, detti **rappresentazioni**; nella rappresentazione che useremo, detta rappresentazione di Schrödinger, per una particella un vettore di stato è una funzione **a valori complessi** della posizione e del tempo, indicata con $\Psi(\vec{r}, t)$ e detta **funzione d'onda** della particella.

Una proprietà fondamentale della funzione d'onda di una particella è legata all'informazione sulla probabilità di individuare la posizione della particella in una data zona dello spazio a un certo istante; per l'esattezza la probabilità che la particella occupi a un dato istante t un volumetto infinitesimo $dx dy dz$ centrato in un punto P_0 vale:

$$dP = |\psi(\vec{r}_0, t)|^2 dx dy dz \quad (2.1)$$

In altre parole $|\psi(\vec{r}_0, t)|^2$ è la **densità di probabilità** di individuare la posizione della particella nello spazio. Per poter chiarire l'uso della (2.1), occorre costruire funzioni d'onda in situazioni concrete; lo faremo in casi relativamente semplici ma significativi, considerando una singola particella (elettrone) che si muove sotto l'azione di una forza conservativa.

3) Stati stazionari e equazione di Schrödinger

Consideriamo una particella (elettrone) immersa in un campo conservativo ad un istante fissato, diciamo $t = 0$. Applicando i principi della teoria, si possono definire particolari stati, detti stati stazionari, e quindi particolari funzioni d'onda $\Psi(\vec{r}, t)$, nei quali l'energia E del sistema non dipende dal tempo; tali stati corrispondono in meccanica classica a quelli in cui vale la legge di conservazione dell'energia (particella libera o in un campo conservativo). In uno stato stazionario con energia E la funzione d'onda si può scrivere:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega t} \quad (3.1)$$

con $\omega = \frac{E}{\hbar}$ e con $\psi(\vec{r})$ funzione a valori complessi che rappresenta lo stato del sistema all'istante $t = 0$. Faccio notare che dalla (2.1) la densità di probabilità di individuare la posizione della particella è indipendente dal tempo. Resta da capire come sia possibile individuare i possibili valori di E ; imponiamo che siano numeri reali e, da quanto imparato sull'atomo di Bohr, ci si può aspettare per un dato sistema fisico anche valori discreti e non solo continui come quelli della fisica classica.

In realtà la Meccanica Quantistica fissa i valori possibili E dell'energia di una particella in un'equazione fondamentale, detta equazione di Schrödinger, che contiene come incognite le funzioni $\psi(\vec{r})$ e le cui soluzioni, dette **autofunzioni** dell'osservabile energia, corrisponderanno ognuna a un possibile valore E assunto dall'energia della particella, detto **autovalore**. L'equazione di Schrödinger ha la forma seguente:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + U(\vec{r}) \cdot \psi(\vec{r}) = E \cdot \psi(\vec{r}) \quad (3.2)$$

Come si vede la (3.2) è in generale un'equazione differenziale non ordinaria ma alle derivate parziali; qui la grandezza $U(\vec{r})$ è la funzione che esprime l'energia potenziale in meccanica classica, ad esempio per l'elettrone nel campo elettrico di un protone (atomo di idrogeno) $U(\vec{r}) = -\frac{k \cdot e^2}{r}$, per la particella libera $U(\vec{r}) = 0$ etc... .

La (3.2) può apparire una "ricetta" un po' bislacca ma è coerentemente inquadrata nel sistema di assiomi della teoria; è ormai da più di 90 anni il riferimento principale per interpretare un numero enorme di fatti sperimentali relativi a sistemi fisici microscopici in moto con velocità $v \ll c$, cioè in sostanza tutti gli atomi e le molecole che ci circondano (e anche quelli di cui siamo costituiti...).

4 Equazioni differenziali del secondo ordine

Questo paragrafo è necessario per fornire gli elementi essenziali nella risoluzione delle equazioni differenziali lineari omogenee del secondo ordine a coefficienti costanti. Ciò servirà nel prossimo paragrafo per discutere le soluzioni dell'equazione di Schrödinger in due casi per i quali da equazione alle derivate parziali può ridursi a un'equazione ordinaria, cioè ad un'equazione differenziale con una sola variabile x ; quello che ora diremo potrà servire anche per integrare ciò che è riportato sul libro di testo di matematica appunto a proposito delle equazioni differenziali del secondo ordine.

Consideriamo un'equazione del tipo seguente:

$$y''(x) + ay'(x) + by(x) = 0 \quad (4.1)$$

Con a e b costanti reali e $y(x)$ funzione definita in R e a valori in C ; tratteremo poi il caso particolare in cui il codominio sia R invece di C . Occorrono subito alcune definizioni fondamentali sulle funzioni complesse di variabile reale:

DEF1: Se $f(x)$ è una funzione definita in R e a valori in C , essa si può scrivere come

$f(x) = u(x) + i \cdot v(x)$ con $u(x)$ e $v(x)$ funzioni reali, rispettivamente parte reale e parte immaginaria di $f(x)$. Si può definire in modo naturale la **derivata di $f(x)$** come

$$f'(x) = u'(x) + i \cdot v'(x) \quad (4.2)$$

e analogamente per le derivate successive. E' abbastanza immediato dimostrare che se $f(x)$ è una soluzione della (4.1), lo sono anche separatamente $u(x)$ e $v(x)$.

DEF2: La **funzione esponenziale** e^z con $z = x + i \cdot y$ si definisce a partire dall'esponenziale di un numero complesso di modulo unitario e di angolo di fase ϑ già data in quarta, $e^{i\vartheta} = \cos\vartheta + i \cdot \sin\vartheta$; a questo punto è naturale porre per definizione

$$e^z = e^{x+iy} = e^x \cdot (\cos y + i \cdot \sin y) \quad (4.3)$$

Da questa definizione si può dimostrare la validità delle proprietà delle potenze anche in C a partire dalle note proprietà delle potenze e delle funzioni goniometriche in R .

Possiamo ora considerare la funzione $f_\lambda(x) = e^{\lambda \cdot x}$ con $\lambda \in C$. Se $\lambda = \sigma + i \cdot \tau$ abbiamo

$$f_\lambda(x) = e^{\lambda \cdot x} = e^{(\sigma+i\tau)x} \quad (4.4)$$

Dalle definizioni precedenti si può poi dimostrare facilmente che $D e^{\lambda \cdot x} = \lambda \cdot e^{\lambda \cdot x}$

DEF3: Diamo un'altra definizione fondamentale: date due funzioni $f(x)$ e $g(x)$ di variabile reale, a valori reali o complessi, esse si dicono (tra loro) **linearmente indipendenti** se la loro combinazione lineare, a coefficienti lineari o complessi, $\alpha \cdot f(x) + \beta \cdot g(x)$ è nulla se e solo se $\alpha = \beta = 0$. Detto in termini più semplici, le due funzioni non possono essere l'una multiplo dell'altra.

Date queste tre definizioni, enunciamo ora, senza dimostrazione, il seguente teorema fondamentale: data l'equazione (4.1) ogni sua soluzione (cioè l'integrale generale dell'equazione) è data dall'espressione

$$y(x) = c_1 \cdot y_1(x) + c_2 \cdot y_2(x) \quad (4.5)$$

con c_1 e c_2 costanti arbitrarie reali o complesse a seconda della scelta del codominio delle funzioni nella (4.1) mentre $y_1(x)$ e $y_2(x)$ sono due soluzioni linearmente indipendenti della (4.1). Per poter risolvere in generale la (4.1) occorre trovarne quindi due soluzioni e che siano linearmente indipendenti; premetto che tutte le coppie di soluzioni che ora troveremo sono linearmente indipendenti. Esiste una tecnica rigorosa che permette di verificare ciò, ma possiamo crederci senza utilizzarla.

Risolviamo dunque la (4.1): lo facciamo utilizzando le funzioni $f_\lambda(x) = e^{\lambda \cdot x}$. Sostituendo $e^{\lambda \cdot x}$ nell'equazione si ottiene $e^{\lambda \cdot x} \cdot (\lambda^2 + a \cdot \lambda + b) = 0$ che vale se e solo se

$$\lambda^2 + a \cdot \lambda + b = 0 \quad (4.6)$$

Ci siamo ricondotti in generale alle soluzioni di un'equazione di secondo grado in C a coefficienti reali. Come noto, tre sono i casi possibili (vedi anche il testo, pag. 671(661)):

a) $\Delta > 0$; b) $\Delta = 0$; c) $\Delta < 0$.

Per quello che ci interessa nei nostri due Corsi di Matematica e Fisica, analizziamo brevemente prima il caso c) per le funzioni definite in R e a valori in C , che ci servirà subito al paragrafo successivo: qui le due soluzioni della (4.6) λ_1 e λ_2 sono complesse coniugate e l'integrale generale, per la (4.5), è dato da

$$y(x) = c_1 \cdot e^{\lambda_1 x} + c_2 \cdot e^{\lambda_2 x} \quad (4.7)$$

con c_1 e c_2 costanti arbitrarie complesse.

Consideriamo ora tutti e tre i casi a, b e c per le funzioni definite in R e a valori in R .

Caso a): qui le soluzioni della (4.6) λ_1 e λ_2 sono reali e distinte e si ha ancora

$$y(x) = c_1 \cdot e^{\lambda_1 x} + c_2 \cdot e^{\lambda_2 x} \quad (4.8)$$

stavolta con c_1 e c_2 costanti arbitrarie reali, come sono reali le costanti λ_1 e λ_2 . La soluzione (4.8) è una funzione a valori reali come richiedevamo.

Caso b): è quello che si risolve nel modo meno "elegante". Vi è una sola soluzione (doppia) della (4.6), che chiamiamo λ e che fornisce nel solito modo la soluzione $e^{\lambda \cdot x}$; per averne un'altra si verifica per sostituzione diretta nella (4.1) che anche $x e^{\lambda x}$ è una soluzione. Si ottiene quindi, sempre con c_1 e c_2 costanti arbitrarie reali:

$$y(x) = c_1 \cdot e^{\lambda \cdot x} + c_2 \cdot x e^{\lambda \cdot x} \quad (4.9)$$

Caso c): qui ho due soluzioni complesse coniugate $\lambda_1 = \alpha + i\beta$ e $\lambda_2 = \alpha - i\beta$. Stiamo cercando una coppia di funzioni reali, ma le nostre due soluzioni sono funzioni a valori complessi: $y_1(x) = e^{\alpha x}(\cos\beta x + i\sin\beta x)$ e $y_2(x) = e^{\alpha x}(\cos\beta x - i\sin\beta x)$.

Queste due funzioni hanno (ovviamente) la stessa parte reale e parti immaginarie opposte; ma da quanto detto nella DEF1, le due funzioni reali $e^{\alpha x} \cdot \cos\beta x$ e $e^{\alpha x} \cdot \sin\beta x$ sono entrambe soluzioni della (4.1). Si ha quindi

$$y(x) = c_1 e^{\alpha x} \cdot \cos\beta x + c_2 e^{\alpha x} \cdot \sin\beta x \quad (4.10)$$

con c_1 e c_2 costanti arbitrarie reali che risolve anche il terzo caso.

5) Alcune applicazioni.

5a Particella libera

Per una particella libera (per fissare le idee, un elettrone di massa m) la (3.2) diventa:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E \cdot \psi(\vec{r}) \quad (5.1)$$

Dobbiamo risolvere la (4), per cominciare a trovare le prime (e le più semplici) funzioni d'onda. Possiamo pensare a una preparazione di stati della particella in cui la direzione del moto è prefissata: ad esempio, selezioniamo gli elettroni emessi da un filamento riscaldato con un sistema (lo chiameremo collimatore) che selezioni una ben precisa direzione del moto degli elettroni, che chiameremo al solito asse x . In Ottica succede spesso la stessa cosa selezionando da una sorgente di piccole dimensioni un fascio luminoso di direzione definita, ad esempio con un sistema di lenti convergenti. Con questa operazione preliminare potremo supporre che la funzione d'onda dipenda solo dalla coordinata x , cioè si riduca alla forma $\psi(x)$. Le derivate parziali rispetto a x e y si annullano e possiamo scrivere più semplicemente la (4), ricominciando a usare i familiari apici nella derivazione:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) = E \cdot \psi(x) \quad (5.2)$$

Ricordiamo che $\psi(x)$ è in generale una funzione a valori in \mathbb{C} ; i possibili autovalori dell'osservabile energia della particella libera sono (ragionevolmente) collegati dall'impianto teorico della Meccanica Quantistica a quelli dell'osservabile velocità, oppure (che è quasi lo stesso ma preferibile) a quelli dell'osservabile impulso, che nella nostra approssimazione non relativistica vale $p = mv$. Qui non ho usato vettori perché adopero solo una componente essendo nel caso unidimensionale. Per gli autovalori E dell'osservabile energia, dato che per la particella libera è tutta cinetica, qui sono tali che $E \geq 0$; essi sono legati agli autovalori dell'osservabile impulso dalla nota relazione:

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (5.3)$$

Con la (5.3) la (5.2) diventa:

$$\psi''(x) + k^2 \cdot \psi(x) = 0 \quad (5.4)$$

con
$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} = \frac{p^2}{\hbar^2} \quad (5.5)$$

Vediamo dove ci porta questa equazione. Abbiamo appena imparato a risolvere equazioni di questo tipo (par. 4); l'integrale generale (vedi formula (4.7)) è, ponendo dalla (5.5) $k = \frac{p}{\hbar}$ con p autovalore positivo dell'impulso vale, con A e B costanti complesse:

$$\psi(x) = A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx} \quad (5.6)$$

Possiamo ottenere la funzione d'onda della particella libera al generico istante t sostituendo la (5.6) nella (3.1):

$$\Psi(x, t) = A \cdot e^{ikx - \omega t} + B \cdot e^{-ikx - \omega t} \quad (5.7)$$

Analizziamo ciascuno degli addendi della (5.7): il primo rappresenta un'onda piana che si propaga nel verso positivo dell'asse x , il secondo ancora un'onda piana che si propaga nel verso negativo. Se il nostro sistema di selezione del moto della particella, oltre alla direzione, consente di scegliere anche il verso del moto (in genere il nostro collimatore lo fa in modo "automatico", vedi esperienza di Davisson e Germer), possiamo considerare un unico addendo, diciamo il primo, ottenendo un'onda "complessa" (di cui la parte reale o la parte immaginaria corrispondono al tipo di onde che conosciamo) che si propaga nel verso positivo dell'asse x :

$$\Psi(x, t) = A \cdot e^{ikx - \omega t} \quad (5.7bis)$$

Dato che per un'onda armonica $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ dalla (5.5) scopriamo che

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (5.8)$$

L'onda ipotizzata da De Broglie per l'elettrone è semplicemente (per modo di dire...) la funzione d'onda per la particella libera.

Osserviamo un fatto interessante, uno dei tanti decisamente sconvolgenti generati dalla teoria: la probabilità di individuare la posizione dell'elettrone è la stessa in tutti i punti, infatti $|\Psi(x, t)|^2$ della (5.7bis) è indipendente da x oltre che dal tempo. Ciò è in realtà del tutto coerente con la teoria: dipende dal fatto che la (5.7bis) è un'autofunzione dell'impulso, cioè l'impulso ha un valore $p = \hbar k$ determinato; uno dei più noti risultati della Meccanica Quantistica (la cosiddetta relazione, o principio, di **indeterminazione**) afferma

che allora la posizione deve essere completamente indeterminata. Non posso parlare di questo ora, ci vogliono troppi elementi da chiarire e ritengo che non sia il caso.

5b Particella in una scatola

Possiamo usare la (5.4) in un'altra semplice applicazione: la buca di potenziale infinita unidimensionale (vedi pag. 240 del testo o il quesito 5 della simulazione di maturità di fisica del 1-9-2016). Si tratta di un campo elettrico agente sull'elettrone che dipende solo dalla variabile x e che ha potenziale nullo per $0 \leq x \leq L$ e infinito altrove. Ciò significa che la regione a potenziale nullo è quella regione infinita dello spazio compresa tra i piani di equazioni $x = 0$ e $x = L$, detta a volte "pozzo". L'elettrone è così confinato all'interno di questa regione; la sua funzione d'onda è soggetta alla (5.4) nei punti di tale regione e fuori di essa è nulla perché l'elettrone non può stare fuori di essa, cioè è intrappolato al suo interno.

Supponendo $\psi(x)$ continua in tutti i punti, bisogna imporre le condizioni

$$\psi(0) = \psi(L) = 0 . \quad (5.9)$$

Dato che per $0 \leq x \leq L$ vale la (5.4), l'espressione generale per $\psi(x)$ è la (5.6) per cui inserendovi le (5.9) si ottiene

$$B = -A \quad \text{e} \quad kL = n\pi \quad \text{con } n \in N, \quad n \geq 1 .$$

Da queste condizioni si ottengono le funzioni d'onda e i livelli energetici degli stati stazionari:

$$\psi_n(x) = 2A \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) \quad (5.10)$$

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \cdot n^2 \quad (5.11)$$

Nella (5.10) c'è un fattore (in generale complesso...) indeterminato $2A$; ne discuteremo tra poco. Notiamo che $\psi_n(x)$ è perfettamente analoga all'onda stazionaria della corda vibrante già incontrata in quarta e, a differenza della funzione d'onda della particella libera, è una funzione reale. Si ritrovano nella (5.11) livelli energetici discreti, con un solo numero quantico n come nell'atomo di Bohr, ma con una dipendenza del tutto diversa dell'energia da n .

Utilizziamo quanto appena trovato per trattare brevemente il caso della particella in una scatola tridimensionale: si tratta di una scatola non di estensione infinita come il "pozzo" di prima, supponiamola cubica di spigolo L e intendiamo con questo che il potenziale è nullo nei punti per cui $0 \leq x \leq L$, $0 \leq y \leq L$, $0 \leq z \leq L$ e infinito altrove. Ora le derivate parziali nella (3.2) ci sono tutte e tre ma con una tecnica matematica detta separazione delle variabili e tenendo conto della simmetria del problema per le tre dimensioni spaziali possiamo prevedere la seguente generalizzazione delle (5.10) e (5.11):

$$\psi_n(x, y, z) = A \cdot \text{sen} \left(\frac{n_1 \pi}{L} x \right) \cdot \text{sen} \left(\frac{n_2 \pi}{L} y \right) \cdot \text{sen} \left(\frac{n_3 \pi}{L} z \right) \quad (5.10\text{bis})$$

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \cdot (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (5.11\text{bis})$$

Ora l'elettrone è confinato in un volume finito e i numeri quantici sono i numeri interi, tra loro indipendenti, n_1, n_2 e n_3 tutti ≥ 1 ; A è ancora una costante arbitraria da determinare, tra poco lo faremo. Lo stato corrispondente alla minima energia nella (5.11bis) è quello con $n_1 = n_2 = n_3 = 1$ e lo posso chiamare con ovvia notazione $(1, 1, 1)$. In Meccanica Quantistica il livello di minima energia è detto **livello fondamentale** e uno stato con quell'energia **stato fondamentale**. Come si vede, qui lo stato con il livello fondamentale è univocamente determinato; il livello energetico immediatamente superiore è corrispondente a tre stati diversi: con la stessa notazione di prima $(2, 1, 1)$, $(1, 2, 1)$, $(1, 1, 2)$. Un livello energetico di questo tipo, corrispondente a più stati diversi, è detto **livello degenere**.

Concludo discutendo, come preannunciato, il calcolo della costante A . Poichè l'elettrone è confinato nella scatola e la probabilità di trovarlo fuori di essa è nulla, si deve avere

$$\int_V |\Psi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (5.12)$$

Si dice che in questo caso la funzione è **normalizzata**. Questo è un integrale in tre dimensioni, che si può scrivere come il prodotto di tre integrali unidimensionali uguali tra loro, aventi tutti e tre valore unitario (ve lo risparmio, ma lo potremmo fare senza problemi...); usando la (5.10bis) troviamo $A = \sqrt{\frac{8}{L^3}}$ di cui vi invito a controllare almeno la correttezza dimensionale.

5 c : L'atomo di idrogeno

Per l'atomo di idrogeno l'equazione di Schrödinger (3.2) si scrive:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) - k \cdot \frac{e^2}{r} = E \cdot \psi(\vec{r}) \quad (5.13)$$

Questa equazione è molto più complicata da risolvere di tutte quelle viste finora; come si può intuire, la simmetria della funzione $U(\vec{r}) = -\frac{k \cdot e^2}{r}$ suggerisce di risolverla usando il corrispondente tridimensionale delle coordinate polari nel piano, con la variabile r e i due angoli corrispondenti alla latitudine e longitudine come sulla superficie terrestre. Utilizzando un formalismo molto raffinato, che non è assolutamente alla nostra portata, sono stati calcolati (Schrödinger propose questa equazione nel 1925) autofunzioni e autovalori della (5.13) ottenendo come risultato per i possibili autovalori dell'energia proprio quelli di Bohr(!):

$$E_n = -\frac{R_y}{n^2} \quad (5.14)$$

con $R_y = 13,6 \text{ eV}$ costante di Rydberg. Gli autovalori dell'energia sono qui descritti da un solo numero intero, detto **numero quantico principale**, che è il solito numero naturale $n \geq 1$; le autofunzioni sono qui la grossa novità, dato che nella teoria di Bohr gli stati dell'elettrone erano le traiettorie del suo moto circolare uniforme.

Le soluzioni della (5.13) sono descritte da tre numeri quantici:

- 1) il numero quantico principale n appena (re)introdotto;
- 2) per ogni fissato n , ci sono n possibili numeri quantici detti l di valori

$$l = 0, 1, \dots, n - 1$$

- 3) per ogni fissato l , ci sono $2l + 1$ numeri quantici detti m_l di valori

$$m_l = -l, -(l - 1), \dots, 0, 1, \dots, (l - 1), l$$

Ogni soluzione della (5.13) si può descrivere dunque in termini della terna (n, l, m_l) .

Nell'atomo di idrogeno per ogni fissato n , e quindi per ogni fissata energia $E_n = -\frac{R_y}{n^2}$, abbiamo, come si può facilmente verificare, n^2 autofunzioni distinte; solo il livello fondamentale, con $n = 1$, è non degenere, tutti gli altri lo sono (ad. es. per $n = 10$ ci sono 100 autofunzioni con quell'energia!).

Come il numero quantico n è associato all'osservabile energia e alla sua conservazione nel sistema atomo di idrogeno, la struttura della meccanica quantistica associa i numeri quantici l e m_l rispettivamente alle osservabili seguenti e alla loro conservazione: quadrato del momento angolare \vec{L}^2 e componente L_z di \vec{L} . Queste due osservabili sono entrambe misurabili simultaneamente tra loro e all'energia (osservabili compatibili) e le nostre autofunzioni hanno contemporaneamente le tre grandezze con valore determinato; la cosa non è scontata ed è una peculiarità della teoria, c'è un esempio famoso di coppia di osservabili non compatibili che sono la posizione e l'impulso di una particella quantistica. Per l'esattezza, gli autovalori dell'osservabile \vec{L}^2 e L_z sono rispettivamente:

$$L^2 = \hbar^2 \cdot l(l + 1) \quad (5.15)$$

$$L_z = \hbar \cdot m \quad (5.16)$$

In conclusione non posso fare a meno di scrivere la soluzione della (5.13) corrispondente al livello fondamentale, che come già detto è l'unico non degenere, cioè $n = 1, l = m_l = 0$:

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi} \cdot a_0^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{r}{a_0}} \quad (5.17)$$

con a_0 raggio di Bohr; la funzione, qui già normalizzata, ha simmetria sferica e questo è compatibile con il valore nullo del momento angolare di quello stato.