

Capitolo 3

Schrödinger, 27 gennaio 1926

3.1 Il colpo d'ala di Schroedinger: il ruolo degli stati e la rappresentazione spaziotemporale dei fenomeni.

Abbiamo messo in luce come il colpo d'ala di Heisenberg si sia prodotto in un contesto di grandi discussioni coinvolgenti un gruppo piuttosto vasto di persone, che costituivano quello che abbiamo chiamato il circolo di Göttingen, e lavoravano soprattutto attorno al problema delle righe spetttrali. Il colpo d'ala di Schroedinger fu invece il prodotto di una sola persona che, lavorando in completa solitudine, in pochi mesi seppe portare a compimento (realizzare, implementare direbbero gli anglosassoni) un'idea centrale, stimolata anche dalla lettura di un articolo (basato sulla sua tesi di laurea) del principe Luigi de Broglie ^{1 2 3}.

Confrontando il punto di vista di Schroedinger con quello di Heisenberg, potremmo dire a posteriori che esso aveva due tratti caratteristici. Il primo consiste nel concentrare l'attenzione sugli stati (e sulla loro evoluzione temporale) invece che sulle osservabili. Naturalmente, anche nel caso di Heisenberg si consideravano degli stati (oggi diremmo gli autostati dell'energia), perché le matrici di Heisenberg sono la rappresentazione delle osservabili sulla base di stati particolari (appunto gli autostati dell'energia), ma questi restavano nella penna e non venivano mai resi espliciti. Il secondo tratto caratteristico del procedimento di Schroedinger è il fatto che egli poneva attenzione alla descrizione spaziotemporale dei fenomeni, che nella trattazione di Heisenberg era stata completamente eliminata. Il punto è che Heisenberg

¹Fratello del fisico Maurice, che aveva redatto – in collaborazione con P. Lamgevin – gli atti della prima conferenza Solvay del 1911, in cui la meccanica quantistica di Planck ed Einstein aveva ricevuto la prima consacrazione ufficiale.

²L. de Broglie, *Thèse*, Ed. Masson (Paris, 1924); *Ann. de Phys.* **3**, 22 (1925).

³Certamente, per tutta la vita Louis de Broglie deve avere rimpianto di essersi lasciato sfuggire la realizzazione di quel colpo d'ala, cui aveva così significativamente contribuito.

voleva ideologicamente evitare di parlare delle traiettorie delle particelle, le quali invece svolgevano un ruolo importante nel procedimento di quantizzazione di Bohr–Sommerfeld, e per questo pose l’attenzione sulle osservabili, facendole poi diventare matrici. Invece Schroedinger, seguendo un punto di vista avanzato da de Broglie, pur finendo con l’eliminare le orbite classiche, è ancora interessato a quello che avviene nello spazio, descrivendolo attraverso “onde” che in qualche modo sarebbero “attaccate” alle particelle. Queste onde vengono anzitutto associate ad ogni stato stazionario, e risultano concentrate attorno alle corrispondenti orbite classiche “quantizzate” alla Bohr–Sommerfeld, che ne costituiscono in qualche modo “lo scheletro”. Questo, detto per inciso, è proprio il punto di vista seguito dalla moderna teoria semiclassica proposta principalmente da Martin Gutzwiller. Dunque Schroedinger sostituisce alle orbite degli elettroni certe “densità di carica”, come se gli elettroni, invece di essere puntiformi, fossero in qualche modo sparpagliati (comunque, almeno negli stati stazionari profondi, sarebbero sparpagliati “poco”, essendo le densità di carica concentrate, come Schroedinger stesso sottolinea, in regioni aventi dimensioni spaziali dell’ordine di qualche Angstrom). È pur vero che poco tempo dopo Born riuscì ad imporre la sua interpretazione probabilistica rispetto a quella “realista” di Schroedinger, ma in ogni caso stiamo sempre discutendo di una rappresentazione spaziale della distribuzione dell’elettrone, a differenza del procedimento di Heisenberg. Un successo rilevante di questa descrizione spaziale dell’elettrone alla maniera di Schroedinger fu il modo in cui egli mise in evidenza che il meccanismo con cui la luce viene emessa nel “salto” da uno stato stazionario a un altro, con frequenza $(E_m - E_n)/\hbar$, possa essere interpretato in maniera quasi del tutto classica (oggi si dice: in maniera semiclassica) come dovuto alla emissione classica da parte di una carica distribuita tra due stati. Infine, nel breve tempo di pochi mesi, Schroedinger mostrò anche come il modo di procedere alla Heisenberg potesse essere compreso entro il suo proprio schema, mostrando l’equivalenza delle due teorie, che anzi, come egli stesso sottolinea, sono in effetti una sola teoria. In seguito daremo un riassunto dei singoli lavori di Schroedinger. Qui invece illustriamo l’essenza del suo procedimento originario, seguendo sostanzialmente un riassunto che egli stesso ne diede, e in inglese, sul *Physical Review*,⁴ nel dicembre dello stesso anno 1926.

Nel concludere questa breve introduzione, vogliamo mettere in luce una caratteristica centrale del procedimento di Schroedinger, che egli stesso fortemente sottolinea nei suoi primi due lavori. Il procedimento illustra molto bene quale sia il modo in cui si impone una teoria fisica, per il fatto che essa “funziona”, essendo formulata attraverso regole semplici e abbastanza ben definite. È vero infatti, Schroedinger dice, che egli era pervenuto alla

⁴E. Schroedinger, *An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules*, *Phys. Rev.* **28**, 1049–1070 (1926).

sua equazione portando a compimento una “idea fisica” (avanzata vagamente da de Broglie), ma, come egli ribadisce con forza all’inizio del secondo lavoro, quel procedimento era “incomprensibile”, o, potremmo dire, in gran parte arbitrario. Tuttavia esso ha portato a formulare una equazione, l’equazione agli autovalori per l’hamiltoniana, che, nel caso dell’atomo di idrogeno, risolta con i metodi consueti della teoria delle oscillazioni elastiche, porta a degli autovalori che coincidono esattamente con quelli ipotizzati da Bohr in maniera alquanto arbitraria per interpretare le righe spettrali osservate, e che qui invece venivano prodotti automaticamente dal puro calcolo, senza che si dovesse introdurre alcuna ipotesi di quantizzazione.⁵ Questo spiega il titolo dei quattro lavori principali di Schroedinger, “*Quantisierung als Eigenwert Problem*”, ovvero *Quantizzazione come problema agli autovalori*. Allora questo fatto significa che è stato toccato un punto profondo. Si potrebbe fare una analogia con la grande scoperta di Newton. Allo stesso modo in cui Galileo aveva mostrato che il moto dei gravi alla superficie della terra, nonostante tutte le sue diverse manifestazioni (moti di caduta, oppure prima salita e poi discesa, oppure moti parabolici) può essere ricondotto all’unica legge secondo cui l’accelerazione è un vettore costante – è questa la prima scoperta teorica della fisica moderna – così Newton aveva mostrato che tutti i moti dei pianeti attorno al Sole (almeno nell’approssimazione delle leggi di Keplero), e addirittura anche i moti iperbolici, e anche il moto delle mele alla superficie della terra e quello della luna attorno alla terra, erano tutti riconducibili all’unica legge che l’accelerazione prodotta da un corpo sia diretta verso quel corpo, essendo inversamente proporzionale al quadrato della distanza, tramite una costante caratteristica del corpo. Ma che cosa significava quella legge? Che cosa diceva sulla forza? Newton dice *hypotheses non fingo*, l’unica cosa che so è che questa è la legge matematica che descrive quei moti. Allo stesso modo si procede ora. L’equazione di Schroedinger, o l’equivalente procedimento di Heisenberg, riassumono in maniera semplice e matematicamente definita (opportunamente completate dalle ulteriori leggi della meccanica quantistica e dall’ipotesi dell’esistenza dello spin) i fenomeni atomici. Quindi vanno bene. Se qualcuno sarà capace di dire di più, ben venga, purché fornisca delle prescrizioni sufficientemente semplici e precise. Questo, se si vuole, è il modo di vedere le cose alla maniera “economicistica” alla Mach o convenzionalistico alla Poincaré (contro cui si scagliava Lenin nel suo *Materialismo ed Empirio-criticismo*), ma in ogni caso sembra essere il modo in cui procede la scienza militante.

Un bellissimo esempio in cui questo modo di procedere viene proposto ideologicamente si trova nel celebre articolo di Dirac del 1938 “*Classical theory of radiating electrons*” dove egli dice, nella seconda pagina dell’articolo, “*Our aim will be not*

⁵Vale la pena di ricordare che i livelli energetici dell’atomo di idrogeno furono ritrovati, pochissimo dopo il lavoro di Schroedinger, anche seguendo il procedimento alla Heisenberg. Questo fu ottenuto indipendentemente, e quasi contemporaneamente, prima da Pauli e poi da Dirac (Si veda il lavoro 16 della raccolta di van der Waerden.

so much to get a model of the electron as to get a simple scheme of equations which can be used to calculate all the results that can be obtained from experiment. The scheme must be mathematically well-defined and self-consistent, and in agreement with well-established principles, such as the principle of relativity and the conservation of energy and momentum. Provided these conditions are satisfied, it should not be considered an objection to the theory that it is not based on a model conforming to current physical ideas".⁶

3.2 La “deduzione” della equazione di Schroedinger, e necessità di ambientarla in ambito complesso

Limitiamoci al caso semplice e significativo di una sola particella soggetta a un campo di forze derivante da energia potenziale $V(\mathbf{x})$, e quindi con Hamiltoniana

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

Sappiamo che secondo le prescrizioni della meccanica quantistica, come la si apprende dai manuali, lo stato del sistema (cioè della particella descritta come un punto materiale) è rappresentato da una funzione complessa $\psi(\mathbf{x}, t)$ che soddisfa l'equazione (detta equazione temporale) di Schroedinger

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi$$

dove H è l'operatore definito da

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

essendo Δ il laplaciano. Questo operatore hamiltoniano si ottiene formalmente dalla Hamiltoniana classica con le sostituzioni

$$p_x \rightarrow -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, \quad \dots, \quad x \rightarrow \text{moltiplicazione per } x, \quad \dots .$$

Per risolvere l'equazione temporale di Schroedinger, essendo l'equazione lineare, si comincia a ricercare soluzioni particolari fattorizzate, e poi se ne fa una sovrapposizione. In altri termini, si cercano soluzioni particolari fattorizzate, ovvero della forma

$$\psi(\mathbf{x}, t) = u(\mathbf{x})T(t) .$$

⁶Il punto delicato è che Dirac sta discutendo di una teoria *classica* dell'elettrone, proprio lui che pochi anni prima aveva inventato l'elettrodinamica quantistica e il positone, e che poche righe sopra, dopo avere ricordato le difficoltà che si presentano nella teoria dell'elettrone, aveva affermato ... *and thus quantum mechanics should not be needed for the solution of the difficulty.*

e si trova allora, con il consueto metodo di separazione delle variabili,⁷

$$Hu = Eu ,$$

$$T(t) = T_0 e^{-i\frac{E}{\hbar}t} ,$$

dove E è un parametro, che viene detto *costante di separazione*; dunque u è autofunzione di H (l'equazione $Hu = Eu$ si chiama equazione agli autovalori o equazione agli stati stazionari di Schroedinger), mentre il fattore temporale $T(t)$ descrive un'oscillazione con frequenza angolare

$$\omega(E) = \frac{E}{\hbar} , \quad \text{o equivalentemente} \quad \text{si ha} \quad E = \hbar\omega(E) .$$

Vediamo dunque che ad uno stato stazionario relativo ad una energia E corrisponde una qualche oscillazione temporale caratterizzata da una frequenza angolare $\omega = E/\hbar$.

Questo fatto, che a posteriori segue quando si ammetta l'equazione di Schroedinger, è forse il punto cruciale per cui Schroedinger è profondamente debitore a de Broglie. Infatti ben sappiamo che Bohr aveva postulato la legge $\hbar\omega_{mn} = E_m - E_n$ per la frequenza ω_{mn} emessa od assorbita nel salto tra due stati quantici. Qui invece de Broglie, imitando la magica formula di Planck $E = h\nu = \hbar\omega$, aveva proposto che in corrispondenza di uno stato stazionario di energia E si fosse in presenza di un qualche fenomeno ondulatorio caratterizzato da una "onda di fase", oscillante con frequenza ω , data proprio dalla legge di Planck $E = \hbar\omega$. Questo ipotesi, sicuramente ispirata da de Broglie, verrà poi assunta anche da Schroedinger, il quale tuttavia ne diede anche un'altra giustificazione.

Per inciso, ricordiamo anche come de Broglie aveva esteso tale intuizione fondamentale, proponendo che ad ogni particella fosse associato un fenomeno ondulatorio avente una qualche realtà fisica coinvolgente lo spazio attorno alla particella, e dunque caratterizzato, oltre che da una frequenza (oscillazione temporale) anche da una lunghezza d'onda (oscillazione spaziale) o più in generale da un vettore d'onda \mathbf{k} . Ad esempio, nel caso di una particella libera con energia E e momento (quantità di moto) $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, si doveva associarle un'onda piana del tipo

$$\psi(\mathbf{x}, t) = Ae^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x} - \omega t)} ,$$

e secondo de Broglie i parametri caratteristici dell'onda, frequenza angolare ω e vettore d'onda \mathbf{k} , dovevano essere associati ai parametri meccanici della particella, energia E e momento $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$, non solo attraverso la relazione $E = \hbar\omega$, ma anche

⁷Sostituendo, si trova $u\dot{T} = -(i/\hbar)THu$, e allora necessariamente deve esserci una costante - detta costante di separazione - E tale che sia $Hu = Eu$, $\dot{T} = -(i/\hbar)T$.

attraverso la relazione⁸

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

In particolare, ricordando che il modulo k del vettore \mathbf{k} è legato alla lunghezza d'onda λ da $k = 2\pi/\lambda$, si vede che la relazione di de Broglie comporta

$$\lambda = h/p = h/mv .$$

Vediamo ora come Schroedinger pervenne alla sua equazione, prima alla equazione agli stati stazionari (cioè l'equazione agli autovalori per H), e solo dopo alla sua equazione temporale (si noti per inciso che fu solo con fatica che Schroedinger comprese che ψ dovesse essere in generale, e per profondi motivi, complessa, poiché negli esempi concreti che incontrava, come atomo di idrogeno e oscillatore armonico, aveva a che fare con funzioni che si presentavano spontaneamente reali). Avendo preso da de Broglie l'idea che ad ogni stato stazionario di energia E dovesse essere associato un fenomeno ondulatorio (oscillante con la frequenza di de Broglie e Planck $\omega = E/\hbar$), il punto successivo al quale si tenne fisso fu che quel fenomeno ondulatorio doveva essere di carattere *dispersivo*, ovvero con la proprietà che ogni frequenza (cioè ogni energia, essendo energia e frequenza legate da $E = \hbar\omega$) avesse una sua propria velocità di fase, diciamola $v_{ph} \equiv v_{ph,\omega} \equiv v_{ph,E}$ (Schroedinger la denota con u , ma noi riserviamo la notazione u per la parte spaziale della funzione d'onda, ovvero scriviamo, nel caso di uno stato stazionario, $\psi(\mathbf{x}, t) = u(\mathbf{x}) \exp[-i(E/\hbar)t]$). Per la velocità di fase egli pervenne (forse anche in questo seguendo de Broglie) alla relazione analitica

$$v_{ph,E} = \frac{E}{\sqrt{2m(E - V(\mathbf{x}))}} . \quad (3.2.1)$$

Ricorderemo subito sotto la giustificazione che ne diede Schroedinger, sulla linea del procedimento originale di Hamilton (ricordiamo infatti che Hamilton aveva introdotto le sue equazioni per la dinamica dei punti proprio a partire dalla analogia che le traiettorie dei punti presentano con quelle dei raggi ottici). Tuttavia, se non altro a scopi mnemonici, è comodo osservare che una giustificazione euristica di tale espressione per la velocità di fase si ottiene subito dalle relazioni di de Broglie. Infatti, per un'onda piana trasversale all'asse delle x la fase è data da $kx - \omega t$ e quindi la velocità di fase (la velocità con cui si muove un punto avente la proprietà che su di esso

⁸La semplice idea è che E/c e \mathbf{p} costituiscono una entità geometrica, il quadrivettore $\{p^\mu\} = (E/c, \mathbf{p})$, come anche ω/c e \mathbf{k} , essendo $\{k^\mu\} = (\omega/c, \mathbf{k})$. Dunque la relazione $E = \hbar\omega$ viene ad assumere significato geometrico se viene estesa a diventare una proporzionalità tra quadrivettori,

$$p^\mu = \hbar k^\mu .$$

la fase mantiene un valore costante⁹), ed evidentemente si ha $v_{ph} = \omega/k$, e dunque per le relazioni di de Broglie si ha

$$v_{ph} = \frac{\omega}{k} = \frac{E}{p}$$

che è proprio la formula di dispersione (3.2.1), se si usa la forma non-relativistica dell'energia di una particella $E = (p^2/2m) + V$, ovvero $p = \pm\sqrt{2m(E - V)}$.

Giustificazione, alla Hamilton–Schroedinger, della la formula (3.2.1) per la veolcità di fase . Che vi sia una corrispondenza tra raggi dell'ottica geometrica e traiettorie dei punti materiali era ben noto dal '700, quando Maupertuis introdusse il suo principio variazionale per le traiettorie dei punti in analogia con il principio variazionale di Fermat per i raggi ottici. Infatti tutta l'ottica geometrica si basa sull'assioma (si tratta di una semplice e spontanea generalizzazione della legge di rifrazione) che, in un mezzo con indice di rifrazione $n(\mathbf{x})$ i raggi (le traiettorie) γ osservati siano quelli che minimizzano il “cammino ottico”, ovvero quelli per cui si ha

$$\delta \int_{\gamma} n(\mathbf{x}) dl = 0$$

dove dl è “l'elemento euclideo di linea” (formalmente, $dl^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2$). Il principio di Maupertuis (che è una conseguenza delle equazioni di Newton, afferma invece che, per un punto di massa m in un campo di forze con energia potenziale $V(\mathbf{x})$, quando sia fissata l'energia E , le traiettorie soddisfano la condizione $\delta \int 2T dt = \delta \int mv^2 dt = 0$, ovvero, usando $dt = dl/v$ ed esprimendo v tramite la conservazione dell'energia,

$$\delta \int_{\gamma} \sqrt{2m[E - V(\mathbf{x})]} dl = 0 .$$

Su un altro livello si pone il contributo di Hamilton. Infatti egli fece riferimento alla teoria ondulatoria che Huygens aveva introdotto (già nel '600) per rendere conto degli aspetti della luce, attraverso la considerazione della “fase” pensata come campo, cioè funzione di \mathbf{x}, t , ed osservò che si può introdurre una fase anche in relazione al moto dei punti. Se $W(\mathbf{x}, t)$ rappresenta la fase, allora essa deve soddisfare l'equazione alle derivate parziali (oggi detta di Hamilton–Jacobi)

$$\frac{\partial W}{\partial t} + H(q, \frac{\partial W}{\partial q}) = 0$$

che, nel caso di un punto materiale in un potenziale V , si riduce a

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{1}{2m} |\text{grad } W|^2 + V(\mathbf{x}) = 0 .$$

Con una generalizzazione del metodo di separazione delle variabili, si ricercano allora soluzioni particolari della forma (la ragione del segno – si capirà fra un attimo)

$$W(\mathbf{x}, t) = -Et + S(\mathbf{x}) , \quad (3.2.2)$$

⁹La fase φ è una funzione di x, t data da $\varphi(x, t) = kx - \omega t$. Si ricerca allora quale deve essere il movimento $x = x(t)$ di un punto per cui si abbia $\varphi(x(t), t) = \text{cost}$, ovvero $d\varphi = 0$. Ma $d\varphi = kdx - \omega dt$, e quindi $dx/dt = \omega/k$.

dove possiamo chiamare la funzione $S(\mathbf{x})$ “azione ridotta”. In ogni caso, attraverso l’ansatz $W = Et - S$ l’equazione di Hamilton–Jacobi prende in generale la forma

$$H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right) = E ,$$

e si capisce dunque che la costante di separazione E è proprio l’energia. Per inciso, Schroedinger fa osservare che, in ottica, in luogo di nell’ansatz $W = Et - S$ in luogo di Et si scriverebbe ωt , anzi $K\omega t$ dove K è una costante che per ragioni dimensionali deve essere un’azione, e che dovrebbe essere identificata con \hbar . Questo tra l’altro indica che, nella corrispondenza tra ottica geometrica e meccanica dei punti, la frequenza ω deve corrispondere all’energia E proprio attraverso la relazione di Planck–de Broglie $E = \hbar\omega$. Tornando all’equazione “ridotta”, nel caso del punto materiale essa prende la forma $(1/2m)|\text{grad } S|^2 + V = E$, ovvero

$$|\text{grad } S| = \sqrt{2m(E - V(\mathbf{x}))} . \quad (3.2.3)$$

Quest’ultima è la formula centrale che domina la trattazione di Schroedinger. Egli infatti considera le superfici di ugual fase, ovvero le superfici di livello della fase. Più precisamente, egli comincia col considerare le superfici di livello della fase ridotta, cioè le superfici nello spazio definite da

$$S(\mathbf{x}) = \text{cost} ,$$

e poi la corrispondente famiglia di traiettorie normali, cioè di curve che in ogni punto sono normali alla superficie di livello di S passante per quel punto. Queste sono le traiettorie meccaniche definite per analogia con i raggi dell’ottica geometrica. Se ora ci muoviamo lungo una qualunque di tali linee, atteso il significato del vettore $\text{grad } S$, lungo tale linea si ha

$$dS = |\text{grad } S| dl .$$

Dunque, ricordando la (3.2.2) e la (3.2.3), lungo tale linea si ha

$$dW = -E dt + \sqrt{2m(E - V(\mathbf{x}))} dl .$$

Si ricordi ora come si procede per definire la velocità di fase nel caso di un’onda piana, con fase $\varphi(x, t) = kx - \omega t$. In tal caso si ricerca come si muove un punto $x = x(t)$ al quale la fase assuma un valore costante, cioè in cui si abbia $d\varphi = 0$, ovvero $kdx - \omega dt = 0$, ovvero $\dot{x} \equiv v_{ph} = \omega/k$. Qui procediamo analogamente. Ricerchiamo con quale velocità deve muoversi un punto lungo le linee ortogonali sopra considerate, affinché su di esso la fase resti costante. Si deve avere allora $dW = 0$, ovvero la velocità di fase è data da

$$v_{ph,E} = \frac{E}{\sqrt{2m(E - V(\mathbf{x}))}} ,$$

che è proprio la relazione che avevamo ottenuto in maniera euristica “alla de Broglie” (euristica, perché si faceva riferimento a relazioni valide nel caso di particella libera).

Si ha ora il punto cruciale del procedimento di Schroedinger. Sappiamo che le traiettorie dei punti materiali si comportano come quelle di raggi ottici. Ma d’altra parte sappiamo che, secondo l’intuizione fondamentale di

Schroedinger, l'ottica geometrica (che appunto si occupa dei raggi) è solo una approssimazione di una ottica ondulatoria, che è necessario prendere in considerazione quando si vogliono descrivere tipicamente i fenomeni di diffrazione. Questi si presentano in maniera dominante quando la lunghezza d'onda λ è confrontabile con le dimensioni degli oggetti che producono i fenomeni diffrattivi (ad esempio la larghezza di una fenditura). A questo punto Schroedinger fa ancora appello all'intuizione di de Broglie, che aveva esteso la formula di Planck $E = \hbar\omega$ alla relazione $\lambda = h/p = h/mv$ tra momento $p = mv$ di una particella e lunghezza d'onda λ ad essa associata. Dunque Schroedinger esegue un semplicissimo calcolo (pag. 1055 dell'articolo sul Physical Review), e trova che la lunghezza d'onda λ dell'onda di de Broglie associata ad esempio allo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno è dell'ordine del raggio di Bohr.¹⁰ Quindi appare evidente che la meccanica delle traiettorie dei punti (analoga all'ottica geometrica) non è adeguata a descrivere gli stati stazionari profondi degli atomi e delle molecole, e una corretta descrizione potrà essere data solo da una nuova meccanica, una meccanica ondulatoria, che generalizzi la meccanica ordinaria delle traiettorie dei punti in maniera analoga a come l'ottica ondulatoria generalizza l'ottica geometrica.

Ora, sappiamo che l'ottica ondulatoria è descritta dalle equazioni di Maxwell, e quindi, si potrebbe essere portati a dire, sostanzialmente dall'equazione di d'Alembert.¹¹ In effetti, quest'ultimo fatto è proprio vero nel vuoto, perché allora dei quattro campi $\mathbf{E}, \mathbf{D}, \mathbf{B}, \mathbf{H}$, due possono essere eliminati mediante le "relazioni costitutive" $\mathbf{B} = \mu\mathbf{H}$, $\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E}$ e dunque, considerando le due equazioni contenenti le derivate temporali e sostituendo una di queste equazioni nell'altra, si ottengono proprio due equazioni di d'Alembert con velocità c data da $c^2 = \epsilon\mu$. Ma questo non è più vero nel caso dispersivo, che qui ci interessa, perché allora ogni frequenza si muove con velocità diversa (proprio in questo consiste il fenomeno della dispersione della luce). In altri termini, si compie uno sviluppo di Fourier rispetto al tempo, ad esempio

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} \tilde{\mathbf{E}}_{\omega}(\mathbf{x}) d\omega,$$

e analogamente per gli altri campi, e allora le relazioni costitutive vengono generalizzate assumendo che esse vengano estese ad ogni componente di

¹⁰Ricordiamo che lo stato fondamentale dell'atomo di idrogeno è caratterizzato dalla proprietà che il corrispondente momento angolare è uguale ad \hbar , ovvero, denotando con a_0 il raggio di Bohr, si ha

$$p a_0 = \hbar.$$

Ma per la relazione di de Broglie si ha $p = h/\lambda$ e quindi $\lambda = 2\pi a_0$.

¹¹Si tratta della prima equazione alle derivate parziali scritta nella storia delle scienze, il 1750 da d'Alembert a Berlino e il 1759 da Lagrange a Torino.

Fourier:

$$\tilde{\mathbf{B}}_\omega = \mu_\omega \tilde{\mathbf{H}}_\omega, \quad \tilde{\mathbf{D}}_\omega = \mu_\omega \tilde{\mathbf{E}}_\omega.$$

In tal modo si trova che i campi soddisfano equazioni complicate, di tipo integrodifferenziale. Sono invece le componenti di Fourier che soddisfano una semplice equazione differenziale, di tipo alquanto generale. Risulta infatti che ogni componente (diciamola genericamente u_ω) soddisfa la cosiddetta *equazione di Helmholtz*

$$\Delta u_\omega + \frac{\omega^2}{v_{ph}^3(\omega)} u_\omega = 0, \quad (3.2.4)$$

con una opportuna velocità di fase, dipendente parametricamente da ω (questo fatto verrà mostrato più sotto). Questa è l'equazione fondamentale che regge tutta l'ottica dei fenomeni dispersivi e che implicitamente viene messa da Schroedinger alla base delle sue considerazioni. Le sue parole precise verranno riportate e commentate più sotto.

A questo punto basta inserire la legge (3.2.1) per la velocità di fase discussa sopra, insieme con la relazione $\omega = E/\hbar$ anche commentata sopra, e si trova che l'equazione di Helmholtz prende la forma

$$\Delta u_E + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) u_E = 0, \quad (3.2.5)$$

o equivalentemente

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta u + V u = E u, \quad (3.2.6)$$

che è proprio l'equazione agli autovalori per l'hamiltoniana, $Hu = Eu$, nella forma familiare.

Dunque possiamo riassumere la situazione nel modo seguente:

L'equazione agli stati stazionari di Schroedinger (ovvero l'equazione agli autovalori per l'hamiltoniana) è nient'altro che l'equazione di Helmholtz, nota "da sempre" come equazione caratteristica dei fenomeni dispersivi, solo con la prescrizione che si debba porre $\omega = E/\hbar$, e che per la velocità di fase si inserisca l'espressione data dalla relazione di de Broglie, che coincide con quella data secondo la corrispondenza tra ottica geometrica e meccanica dei punti ben stabilita già dai tempi di Maupertuis – nel '700 – e poi estesa – nell'800 – da Hamilton (che verrà ricordata più avanti).

Poi Schroedinger passa a illustrare i risultati per l'atomo di idrogeno, che abbiamo già commentato, osservando che essi portano ai livelli di Bohr, senza dovere introdurre delle ipotesi di quantizzazione. In un certo senso, l'ipotesi di quantizzazione si riduce al postulare l'equazione agli stati stazionari di Schroedinger.

Infine, nel punto 9 (pag. 1068) Schroedinger illustra come egli ottiene la sua "equazione temporale", con un ragionamento che è un semplice prolungamento di quello appena fatto per ricavare l'equazione agli stati stazionari.

Il punto cruciale è che, come abbiamo già ricordato, in generale nei fenomeni dispersivi sono solo le trasformate di Fourier dei campi che soddisfano ad equazioni semplici (quella di Helmholtz), mentre i campi stessi ubbidiscono ad equazioni complicate, ad esempio integrodifferenziali. Invece, nel caso dell'equazione agli stati stazionari di Schroedinger (che è ancora l'equazione di Helmholtz, solo con una ben definita legge di dispersione), si verifica il fatto eccezionale che tutte le trasformate di Fourier ψ_E del campo ψ soddisfano la medesima equazione (lineare), e quindi alla medesima equazione soddisfa anche il campo ψ stesso.

Il punto rilevante in tutto il ragionamento fatto è l'aver ammesso che l'autofunzione $u_E(\mathbf{x})$ corrisponda ad una fissata frequenza, ovvero ad una funzione

$$\psi_E(\mathbf{x}, t) = u_E(\mathbf{x}, t)e^{-iEt/\hbar}$$

Nelle parole di Schroedinger: Abbiamo supposto “that ψ_E depends on the time through the factor

$$e^{\pm iEt/\hbar} .$$

But this amounts to saying that

$$\dot{\psi}_E = \pm i(E/\hbar)\psi_E$$

From this equation [nella forma $E\psi_E = \pm i\hbar\dot{\psi}_E$] and from (3.2.6) [la si pensi nella forma

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V\right)\psi_E = E\psi_E$$

] the quantity E may be eliminated and so an equation be formed that must hold in any case [cioè per tutte le ψ_E al variare di E], whatever be the dependence of the wave-function ψ on time” [ovvero, riscritta nella forma moderna]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + V\psi \pm i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0 .$$

E poi aggiunge: “The ambiguous sign of the last term presents no grave difficulty. Since physical meaning is attached to the product $\bar{\psi}\psi$ [la barra denota il complesso coniugato] we may postulate for ψ either of the two equations; then $\bar{\psi}$ will satisfy the other and their product will remain unaltered.”

Veniamo ora al modo in cui Schroedinger comprende che la “funzione d’onda” deve necessariamente essere in generale complessa, o meglio il problema debba essere discusso in ambito complesso.

Naturalmente, anzitutto l'equazione chiusa per la funzione ψ è stata ottenuta in ambito complesso: si tratta in effetti della prima volta nella storia della fisica che l'ambiente complesso entra in maniera essenziale. Ma Schroedinger si rende ben conto che egli poteva anche ottenere per la evoluzione temporale della ψ una equazione reale. Infatti, l'eliminazione del fattore E , che era stata ottenuta osservando che si aveva $\dot{\psi}_E = i(E/\hbar)\psi_E$ (il

che implicava di ottenere una equazione complessa), poteva essere ottenuta ad esempio anche osservando che analogamente si ha¹²

$$\ddot{\psi}_E = -(E^2/\hbar^2)\psi_E ,$$

e questa osservazione permetteva di avere una equazione chiusa puramente reale, però alquanto complicata, ovvero, come subito si vede, l'equazione del quarto ordine

$$\ddot{\psi} = H^2\psi ,$$

(che è una tipica equazione della teoria della elasticità). Egli però sceglie la più semplice.

L'idea centrale che indica che si debba scegliere l'ambiente complesso è ancora più profonda, e riguarda la possibilità di “spiegare” la regola di Bohr, addirittura con riferimento all'equazione agli stati stazionari stessa (che già ci aveva fatto il piacere di fornirci “automaticamente” i giusti livelli energetici (gli autostati dell'energia). Tra l'altro, essa ci suggerirà anche che si debba interpretare $\psi\bar{\psi}$ come densità di carica (discuteremo successivamente come poi si passerà, con Born, ad interpretarla come densità di probabilità). Si tratta di quanto segue. Anzitutto ricordiamo che abbiamo assunto che gli stati stazionari oscillano con la frequenza di de Broglie–Planck $\omega_n = E_n/\hbar$. Ma come è questo possibile dato che non osserviamo irraggiamenti a tali frequenze? Si ricordi che classicamente, in accordo con la nota formula di Larmor, una carica oscillante emette radiazione proprio a quella stessa frequenza ed eventualmente alle armoniche superiori. Per tale motivo ψ non può rappresentare la densità di carica, perché essa oscilla con frequenza diversa da quella emessa¹³. È quindi naturale pensare a prodotti coinvolgenti almeno due fattori, diciamoli ψ_1, ψ_2 , relativi ad autovalori E_1 ed E_2 diversi, perché allora le fasi che appaiono negli esponenti saranno combinazioni di E_1 ed E_2 . Consideriamo ad esempio una funzione

$$\psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 .$$

Allora si avrà

$$\psi^2 = c_1^2 u_1^2 e^{i2\omega_1 t} + c_2^2 u_2^2 e^{i2\omega_2 t} + 2c_1 c_2 u_1 u_2 e^{i(\omega_1 + \omega_2)t} ,$$

e questa funzione, pensata come descrivente la densità di carica, comporterebbe irraggiamento a frequenze doppie di quelle degli stati stazionari ($2\omega_1, 2\omega_2$) e alla frequenza data dalla loro somma $\omega_1 + \omega_2$, che sono ancora frequenze non osservate. Se invece ammettiamo che la densità di carica sia data dal prodotto $\psi\bar{\psi} = |\psi|^2$, allora si ha (scrivendo $u_j = |u_j| \exp(i\varphi_j)$, $j = 1, 2$)

$$|\psi|^2 = |u_1|^2 + |u_2|^2 + 2|u_1||u_2| \cos(\omega_1 - \omega_2)t + \varphi_1 - \varphi_2) ,$$

¹²Si veda la quarta comunicazione, nel punto in cui egli confronta la formula (4) con la (4'').

¹³Oltre, naturalmente, che per il fatto che non essa è in generale positiva, anche quando si ambientasse il problema in ambito reale

che oscilla con frequenza

$$\omega_1 - \omega_2 = (E_1 - E_2)/\hbar = \omega_{12}$$

ovvero proprio con la frequenza osservata, di Bohr. In conclusione:

La prescrizione di ambientare il problema in ambito complesso e di interpretare $|\psi|^2 = \psi\bar{\psi}$ come densità di carica fornisce la possibilità di riguardare le frequenze alla Bohr (cioè quelle ottenute dalle energie E_j degli stati stazionari mediante la formula $\omega_{jk} = (E_j - E_k)/\hbar$) come “frequenze di combinazione” nel senso della teoria classica delle oscillazioni sonore, ovvero come irraggiate da strutture continue di cariche oscillanti proprio con quelle frequenze.

14

3.3 Appendice. L'equazione di Helmholtz per i fenomeni dispersivi

Abbiamo già detto che il modo più semplice (ricordato da Schroedinger stesso per ottenere l'equazione di Helmholtz è considerare un campo $\psi_\omega(\mathbf{x}, t)$ di cui si conosca che oscilla temporalmente con frequenza ω , cioè si abbia

$$\psi_\omega(\mathbf{x}, t) = u_\omega(\mathbf{x})e^{-i\omega t} .$$

Infatti allora è equivalente affermare che esso soddisfi l'equazione

$$\frac{1}{v_{ph}^2(\omega)}\ddot{\psi}_\omega - \Delta\psi_\omega = 0$$

o che esso soddisfi l'equazione di Helmholtz

$$\Delta\psi_\omega + \frac{\omega^2}{v_{ph}^2(\omega)}\psi_\omega = 0$$

o meglio

$$\Delta u_\omega + \frac{\omega^2}{v_{ph}^2(\omega)}u_\omega = 0 .$$

In effetti tale osservazione è in qualche modo fuorviante perché, come pure abbiamo già detto di passaggio, tale equazione si presenta spontaneamente nei fenomeni dispersivi (nei quali ogni frequenza si propaga con una velocità caratteristica). In tal caso infatti la parte spaziale corrispondente ad ogni frequenza soddisfa un'equazione di Helmholtz senza che il campo corrispondente soddisfi l'equazione di d'Alembert. Questa circostanza è illustrata nel

¹⁴dire equazioni complesse per le trasformate di Fourier dei campi em. Poi Aggiungere giustificazione della formula per la velocità di fase data da Schroedinger.

modo migliore nel caso paradigmatico delle equazioni di Maxwell, come ora passiamo ad illustrare.

Ricordiamo le equazioni di Maxwell in un mezzo dielettrico, in assenza di cariche e correnti:

$$\text{rot}H - \frac{1}{c}\dot{\mathbf{D}} = 0 \quad (3.3.1)$$

$$\text{rot}E + \frac{1}{c}\dot{\mathbf{B}} = 0 \quad (3.3.2)$$

supplementate dalle equazioni scalari

$$\text{div}\mathbf{D} = 0 \quad (3.3.3)$$

$$\text{rot}B = 0 . \quad (3.3.4)$$

In generale sar  possibile sviluppare i campi rispetto al tempo sulla base di Fourier, scrivendo

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e * -i\omega t \tilde{\mathbf{E}}_{\omega}(\mathbf{x}, t) ,$$

e analogamente per gli altri campi, e allora le relazioni costitutive verranno generalizzate assumendo che esse vengano estese ad ogni componente di Fourier:

$$\tilde{\mathbf{B}}_{\omega} = \mu_{\omega} \tilde{\mathbf{H}}_{\omega} , \quad \tilde{\mathbf{D}}_{\omega} = \epsilon_{\omega} \tilde{\mathbf{E}}_{\omega} ,$$

con μ_{ω} ed ϵ_{ω} indipendenti da \mathbf{x} . Allora le equazioni di Maxwell comportano analoghe equazioni per le componenti di Fourier relative ad ogni fissato ω , considerato come parametro, precisamente

$$\text{rot}H_{\omega} + i\frac{\omega}{c}\mathbf{D}_{\omega} = 0 \quad (3.3.5)$$

$$\text{rot}E_{\omega} - i\frac{\omega}{c}\mathbf{B} = 0 , \quad (3.3.6)$$

congiunta con le equazioni $\text{div}\epsilon_{\omega}\mathbf{E}_{\omega}$, $\text{div}\mu_{\omega}\mathbf{H}_{\omega}$. Si procede ora come nel caso del vuoto, quando si ottiene l'equazione di d'Alembert per i campi \mathbf{E} , \mathbf{H} sostituendo una equazione nell'altra e prendendone il rotore. In tal modo si ottiene (ricordando $\text{rotrot} = \text{grad}\text{div} - \Delta$)

$$\Delta\mathbf{H}_{\omega} + \frac{\omega^2}{v_{ph}^2(\omega)}\mathbf{H}_{\omega} = 0 \quad \Delta\mathbf{E}_{\omega} + \frac{\omega^2}{v_{ph}^2(\omega)}\mathbf{E}_{\omega} = 0$$

con

$$v_{ph}^2(\omega) = c\sqrt{\epsilon_{\omega}\mu_{\omega}}$$

ovvero ogni componente di Fourier dei campi soddisfa l'equazione di Helmholtz con la sua velocit  di fase.

Si noti come le equazioni di Maxwell diventino, per le trasformate di Fourier rispetto al tempo, delle equazioni complesse! ¹⁵

=====

Naturalmente, affermare che ad esempio $\tilde{\mathbf{E}}_\omega$ soddisfa l'equazione di Helmholtz è equivalente ad affermare che la corrispondente quantità

$$\mathcal{E}_\omega(t) = \tilde{\mathbf{E}}_\omega e^{i\omega t}$$

soddisfa l'equazione di d'Alembert

$$\Delta \mathcal{E}_\omega - \frac{\ddot{\mathcal{E}}_\omega}{v_{ph,\omega}^2} = 0 .$$

Questo è proprio il punto che ci permetterà di comprendere le parole di Schroedinger che verranno riportate sotto. Perché in un fenomeno dispersivo i campi (funzioni di \mathbf{x}, t) soddisfano in generale ad equazioni molto complicate, e non ad esempio ad equazioni di d'Alembert, mentre le singole componenti di Fourier soddisfano ciascuna ad una diversa equazione di Helmholtz, ciascuna con la propria velocità di fase, o equivalentemente soddisfano, se moltiplicate per il corrispondente fattore temporale oscillante alla appropriata frequenza, alla corrispondente equazione di d'Alembert con la appropriata velocità di fase. Questa osservazione ci dovrebbe permettere di comprendere le seguenti parole di Schroedinger.

Nell'articolo citato, a pag. 1056 in fondo, Schroedinger dice: *“As stated above, the wave-phenomena must in this case be studied in detail. This can only be done by using an “equation of wave propagation”. Which one is this to be? In the case of a single material point, moving in an external field of force, the simplest way is to try to use the ordinary wave-equation*

$$\Delta \psi - \ddot{\psi}/v_{ph}^2 = 0 \tag{3.3.7}$$

and to insert for v_{ph} the quantity given by (3.2.1), which depends on the space coordinates (through the potential energy V) and on the frequency E/\hbar . The latter dependence restricts the use of (3.3.7) to such functions ψ as depend on time only through the factor $\exp \pm i(E/\hbar)t$. (A similar restriction is always imposed on the wave equation, as soon as we have dispersion). [Nota. In altri termini, qui dice che lui sta pensando a una singola componente di Fourier, corrispondente a una ben definita energia E , e quindi con una ben definita frequenza ω , moltiplicata per il corrispondente fattore temporale.

¹⁵In effetti, nella moderna visione geometrica dei sistemi dinamici questo fatto viene piuttosto ricondotto alla struttura simplettica delle equazioni di Maxwell. La struttura simplettica era familiare nella teoria dei sistemi hamiltoniani, nei quali il ruolo di numero immaginario $i = \sqrt{-1}$ è svolto dalla matrice simplettica E , che ha la proprietà $E^2 = -I$. dove I è la matrice identità. Ad esempio, nel caso dell'oscillatore armonico (con $m = 1, \omega = 1$), passando alla variabile complessa $z = p + iq$ si trova immediatamente che l'equazione di moto $\ddot{q} = -q$ si trasforma nell'equazione $\dot{z} = iz$

Quindi la funzione ψ dovrebbe piuttosto scriversi ψ_E , e, al variare di E , ogni funzione ψ_E soddisfare a una diversa equazione, quella corrispondente al valore della velocità di fase v_{ph} relativa proprio al considerato valore di E . Qui nelle formule che prendiamo da Schroedinger aggiungiamo il pedice E alla funzione, cioè scriviamo $\psi = \psi_E$.] *So we shall have*

$$\ddot{\psi}_E = -\frac{E^2}{\hbar^2} \psi_E.$$

Inserting this and Eq. (3.2.1) into Eq. (3.3.7) we get... Naturalmente, il fattore temporale si elimina, e si resta con una equazione per la sola parte spaziale $u(\mathbf{x}) = u_E(\mathbf{x})$.

.....