



# Corso di Laurea in Chimica Industriale

## Chimica Fisica II

### Lezione 3

### La dinamica dei sistemi microscopici

A.A. 2022-2023

Marco Ruzzi



Dipartimento di Scienze Chimiche  
Università degli Studi di Padova  
Via Marzolo 1 35129 Padova  
E-mail: [marco.ruzzi@unipd.it](mailto:marco.ruzzi@unipd.it)

# La dinamica dei sistemi microscopici [1]

## Introduzione

Se le leggi di Newton, di Boltzmann e di Maxwell costituiscono rispettivamente le equazioni base della meccanica classica, della termodinamica e dell'elettromagnetismo, l'equazione di Schroedinger è l'equazione fondamentale della meccanica quantistica.

Alla pari di tutte le altre equazioni fondamentali della fisica l'equazione di Schroedinger non è dimostrabile in modo rigoroso ma è piuttosto il risultato di una serie di congetture e deduzioni di carattere assiomatico. E tuttavia la teoria di Schroedinger trova ampia conferma nella corretta interpretazione di innumerevoli esperimenti di carattere elementare che coinvolgono le particelle quantistiche.

L'equazione di Schroedinger può essere dedotta a partire da una possibile forma analitica di funzione d'onda  $\Psi$  compatibile con le proprietà dell'onda di De Broglie...

La trattazione riportata nel seguito non vuole avere alcuna pretesa di rigore o di carattere formale...

## La dinamica dei sistemi microscopici [2]

### Onde classiche e funzioni d'onda

Come noto l'equazione di D'Alembert per le onde classiche che si propagano con velocità  $c$  nello spazio 3-dimensionale si scrive nella forma:

$$\frac{\partial^2 u(x, y, z, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u(x, y, z, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u(x, y, z, t)}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u(x, y, z, t)}{\partial t^2} = 0$$

o in linguaggio vettoriale più sintetico:

$$\frac{\partial^2 u(\mathbf{r}, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u(\mathbf{r}, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u(\mathbf{r}, t)}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = 0$$

ossia:

$$\nabla^2 u(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 u(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = 0$$

L'equazione di D'Alembert ha soluzioni armoniche piane monocromatiche del tipo:

$$u(\mathbf{r}, t) = A \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta) \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} = 2\pi\bar{\nu} \quad \omega = \frac{2\pi}{P} = 2\pi\nu \quad \omega = kc$$

utilizzate per descrivere segnali di natura ondulatoria che si propagano con velocità  $\mathbf{v}$  nella direzione definita dal vettore:  $\mathbf{v} = v_x \mathbf{i} + v_y \mathbf{j} + v_z \mathbf{k}$  .

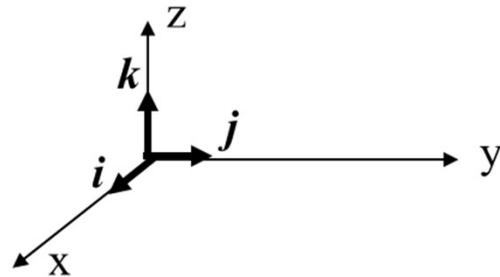
## La dinamica dei sistemi microscopici [2]

### Nota aggiunta

L'operatore Laplaciano  $\nabla^2$  è definito come il prodotto scalare di due operatori gradiente  $\nabla$  :

$$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = \left( \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k} \right) \cdot \left( \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k} \right)$$

espressione che tenendo conto delle proprietà di ortonormalità della terna di versori  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$



$$\begin{aligned} \mathbf{i} \cdot \mathbf{i} &= \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = 1 \\ \mathbf{i} \cdot \mathbf{j} &= \mathbf{j} \cdot \mathbf{k} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{i} = 0 \end{aligned}$$

si può riscrivere nella forma:

$$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Vale con ovvio significato dei simboli:

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial z^2}$$

## La dinamica dei sistemi microscopici [3]

La forma analitica che descrive un'onda armonica, piana e monocromatica:

$$u(\mathbf{r}, t) = A \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \delta)$$

può essere riscritta con l'usuale notazione del prodotto scalare espresso per componenti in coordinate cartesiane:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = (k_x \mathbf{i} + k_y \mathbf{j} + k_z \mathbf{k})(r_x \mathbf{i} + r_y \mathbf{j} + r_z \mathbf{k}) = k_x r_x + k_y r_y + k_z r_z$$

e in tal caso per onde 1-dimensionali che si propagano lungo l'asse  $x$  positivo vale:

$$u(x, t) = A \cos(k_x x - \omega t + \delta)$$

Punto di partenza della deduzione dell'equazione di Schroedinger è l'assunzione che le funzioni d'onda non siano onde classiche ma onde di natura complessa:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = \Psi_0 [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) + i \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

Si noti che solo la parte reale della funzione d'onda complessa è un'onda armonica piana e monocromatica:

$$\text{Re}\{\Psi(\mathbf{r}, t)\} = \text{Re}\left\{\Psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}\right\} = \Psi_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)$$

## La dinamica dei sistemi microscopici [4]

Riassumendo...

per ottenere l'equazione di Schroedinger si assume che la funzione d'onda abbia la forma di un'onda complessa la cui parte reale sia un'onda piana che si propaga nella direzione individuata dal vettore velocità  $c$ .

Valgono:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = \Psi_0 [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) + i \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

$$\text{con: } \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = (k_x \mathbf{i} + k_y \mathbf{j} + k_z \mathbf{k})(r_x \mathbf{i} + r_y \mathbf{j} + r_z \mathbf{k}) = k_x r_x + k_y r_y + k_z r_z$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = 2\pi\bar{\nu} \quad \omega = \frac{2\pi}{P} = 2\pi\nu \quad \omega = kc$$

In una dimensione vale:

$$\Psi(x, t) = \Psi_0 e^{i(kx - \omega t)} = \Psi_0 [\cos(kx - \omega t) + i \sin(kx - \omega t)]$$

La natura complessa della funzione d'onda evidenzia che:

- la funzione d'onda non necessariamente è una funzione periodica (lo è solo nel caso in cui vale:  $\text{Im}\{\Psi\} = 0$ );
- la funzione d'onda non assume il tipico significato di un'onda classica ossia di un segnale reale che si propaga in un mezzo fisico o nel vuoto con velocità  $v$ .

## La dinamica dei sistemi microscopici [5]

### L'equazione di Schroedinger

L'equazione di Schroedinger è un'equazione differenziale alle derivate parziali la cui soluzione fornisce la funzione d'onda associata ad una particella quantistica di massa  $m$  e carica  $q$  sottoposta, eventualmente, all'azione di un campo di forze elettrico.

La funzione d'onda identifica in un certo istante lo stato del sistema e ne fornisce la descrizione completa...

L'equazione di Schroedinger può essere considerata un postulato fondamentale, o assioma, della meccanica quantistica allo stesso modo in cui le leggi di Newton lo sono per la meccanica classica. Tuttavia una semplice deduzione dell'equazione si basa sull'assunzione che la funzione d'onda abbia natura complessa:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = \Psi_0 [\cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t) + i \sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$$

e che valgano le relazioni di Plank e de Broglie.

Di seguito è dedotta l'equazione di Schroedinger:

- (a) per una particella quantistica libera dotata di moto 1-dimensionale;
- (b) per una particella quantistica soggetta ad un campo di forza non dipendente dal tempo e dotata di moto 1-dimensionale.

Le descrizione sarà estesa successivamente al caso di moto 3-dimensionale.

## La dinamica dei sistemi microscopici [6]

### L'equazione di Schroedinger per la particella libera

Nell'ambito del dualismo onda corpuscolo si assume che valgano le relazioni di Plank e de Broglie:

$$E = \hbar\omega$$

$$p = \frac{h}{\lambda} = \hbar k$$

Per una particella libera di massa  $m$ , in moto lungo l'asse  $x$ , vale:

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

ossia:

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

## La dinamica dei sistemi microscopici [7]

Assumendo che la funzione d'onda, nel caso 1-dimensionale, possa essere espressa da una funzione a valori complessi del tipo:

$$\Psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$$

valgono:

$$\frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -i\omega e^{i(kx - \omega t)} = -i\omega \Psi(x, t) \quad \Rightarrow \quad \omega = i \frac{1}{\Psi(x, t)} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} = i^2 k^2 e^{i(kx - \omega t)} = -k^2 \Psi(x, t) \quad \Rightarrow \quad k^2 = -\frac{1}{\Psi(x, t)} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2}$$

e sostituendo le espressioni trovate nell'equazione precedente:

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

si ottiene l'equazione di Schroedinger a cui deve soddisfare la funzione d'onda della particella quantistica libera in uno spazio 1-dimensionale:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2}$$

## La dinamica dei sistemi microscopici [8]

L'equazione trovata:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2}$$

è l'equazione di Schroedinger per una particella quantistica libera.

L'equazione sopra può essere semplificata separando le variabili...

Fattorizzando la funzione d'onda:

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\varphi(t)$$

l'equazione può essere riscritta come segue:

$$i\hbar \frac{\partial (\psi(x)\varphi(t))}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 (\psi(x)\varphi(t))}{\partial x^2}$$

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

e dividendo ambo i membri dell'ultima equazione trovata per:

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\varphi(t)$$

si ottiene nell'equazione la separazione delle variabili come segue...

## La dinamica dei sistemi microscopici [9]

Vale:

$$i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = \frac{1}{\psi(x)} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} \right)$$

I due membri dell'uguaglianza dipendono rispettivamente solo dalle coordinate temporali e spaziali. Essendo uguali, essi possono essere posti uguali ad una costante. Sia  $E$  tale costante (con le dimensioni di un'energia...).

A seguito della separazione delle variabile dunque devono valere simultaneamente:

$$i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = E$$

$$\frac{1}{\psi(x)} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} \right) = E$$

ossia:

$$\frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \varphi(t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E \psi(x)$$

## La dinamica dei sistemi microscopici [10]

Le equazioni trovate costituiscono le equazioni di Schroedinger dipendente dal tempo e dipendente dallo spazio (quest'ultima detta dello stato stazionario) per la particella libera 1-dimensionale:

$$\frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \varphi(t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E \psi(x)$$

Risolvendo entrambe le equazioni differenziali trovate è possibile ricavare le forme analitiche di  $\psi(x)$  e  $\varphi(t)$  e quindi ottenere la funzione d'onda finale:

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \varphi(t)$$

per la particella libera.

### Osservazione 1

La soluzione  $\psi(x)$  è denominata funzione d'onda dello stato stazionario. Nel caso della particella libera, così come della gran parte dei sistemi di interesse chimico nello stato fondamentale, la funzione d'onda dello stato stazionario definisce completamente lo stato del sistema e in tal caso la trattazione può prescindere dalla parte temporale...



## La dinamica dei sistemi microscopici [11]

### Osservazione 2

Una particella libera è una particella sulla quale agisce una risultante delle forze nulla per ogni istante di tempo  $t$ . In una dimensione, per ogni istante  $t$ , deve valere:

$$F(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} U(x, t) = 0$$

ossia:

$$U(x, t) = U_0$$

con  $U_0$  energia potenziale costante che eventualmente può essere sempre posta uguale a zero. In altri termini una particella libera è una particella sottoposta in ogni istante di tempo  $t$  ad un'energia potenziale  $U_0$  costante (i.e. ad una differenza di potenziale nulla).

L'equazione scritta sopra è ovviamente il caso 1-dimensionale dell'espressione più generale, valida per una particella libera nel caso 3-dimensionale:

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial}{\partial x} U(\mathbf{r}, t) \mathbf{i} - \frac{\partial}{\partial y} U(\mathbf{r}, t) \mathbf{j} - \frac{\partial}{\partial z} U(\mathbf{r}, t) \mathbf{z} = -\nabla U(\mathbf{r}, t) = 0$$

$$U(\mathbf{r}, t) = U_0$$

## La dinamica dei sistemi microscopici [12]

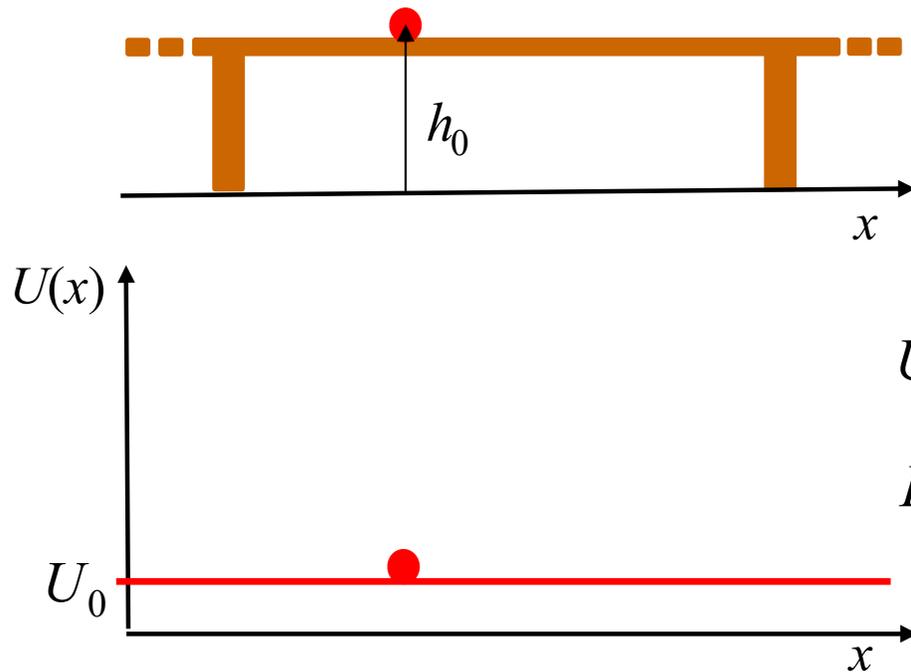
### Particella libera nello spazio 1-Dim

Una particella libera non risente di interazioni in ogni punto dello spazio e in ogni istante di tempo. Nello spazio 1-Dim questa situazione è descritta da un punto di vista fisico dalla condizione che l'energia potenziale della particella è costante.

### Esempio

Particella classica di massa  $m$  con energia potenziale gravitazionale costante.

Si fissi il versore  $i$  nello spazio e si consideri (per semplicità) il caso 1 dimensionale.



$$U(x, t) = U_0 = mgh_0 \quad \forall x \in \mathbb{R}$$

$$F(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} U(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} U_0 = 0$$

La particella, in ogni punto  $x$  della retta, persevera nel suo stato di quiete o di moto rettilineo uniforme.

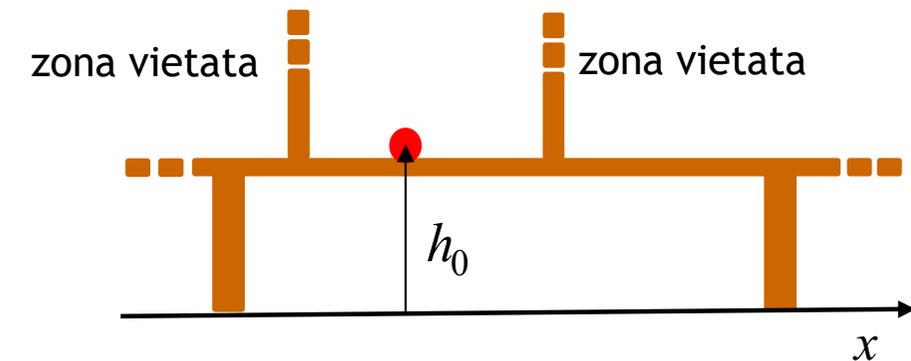
## La dinamica dei sistemi microscopici [13]

### Particella confinata nello spazio 1-Dim

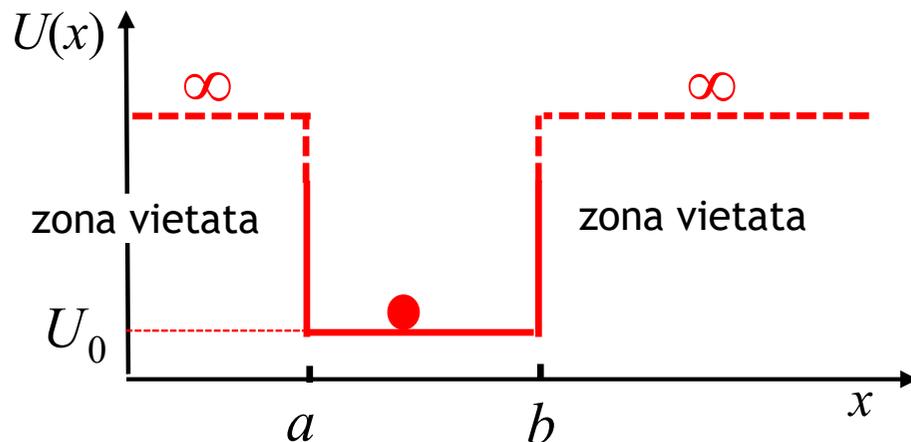
Il confinamento nello spazio di una particella implica la presenza di interazioni. Si assuma che tale confinamento sia in un volume stazionario nel tempo. Tale confinamento è descritto da un punto di vista fisico con una buca di energia potenziale (stazionaria) all'interno della quale la particella è vincolata a rimanere.

### Esempio

Particella classica di massa  $m$  in una buca di energia potenziale gravitazionale.



$$U(x,t) = \begin{cases} +\infty & x < a \\ U_0 & a \leq x \leq b \\ +\infty & x > b \end{cases}$$



In tal caso vale, una particella, in ogni punto  $x$  dello spazio *all'interno della buca* persevera nel suo stato di quiete o di moto rettilineo uniforme ma nelle posizioni  $a$  e  $b$  subisce una forza di carattere impulsivo respingente verso il centro della buca.

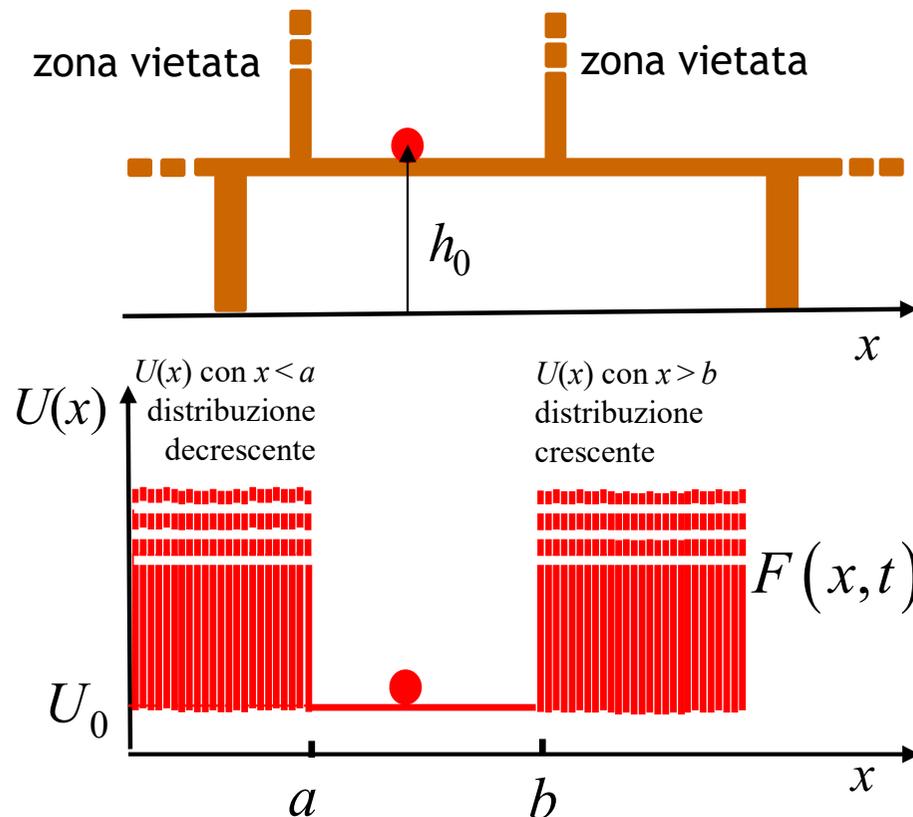
# La dinamica dei sistemi microscopici [14]

## Particella confinata nello spazio 1-Dim

Il confinamento nello spazio di una particella implica la presenza di interazioni. Si assuma che tale confinamento sia in un volume stazionario nel tempo. Tale confinamento è descritto da un punto di vista fisico con una buca di energia potenziale (stazionaria) all'interno della quale la particella è vincolata a rimanere.

### Esempio

Particella classica di massa  $m$  in una buca di energia potenziale gravitazionale.



$$U(x,t) = \begin{cases} +\infty & x < a \\ U_0 & a \leq x \leq b \\ +\infty & x > b \end{cases}$$

$$F(x,t) = -\frac{\partial}{\partial x} U(x,t) = \begin{cases} -\frac{\partial}{\partial x} U(x) \rightarrow +\infty & x < a \\ -\frac{\partial}{\partial x} U_0 = 0 & a \leq x \leq b \\ -\frac{\partial}{\partial x} U(x) \rightarrow -\infty & x > b \end{cases}$$

In tal caso vale, una particella, in ogni punto  $x$  dello spazio *all'interno della buca* persevera nel suo stato di quiete o di moto rettilineo uniforme ma nelle posizioni  $a$  e  $b$  subisce una forza di carattere impulsivo respingente verso il centro della buca.

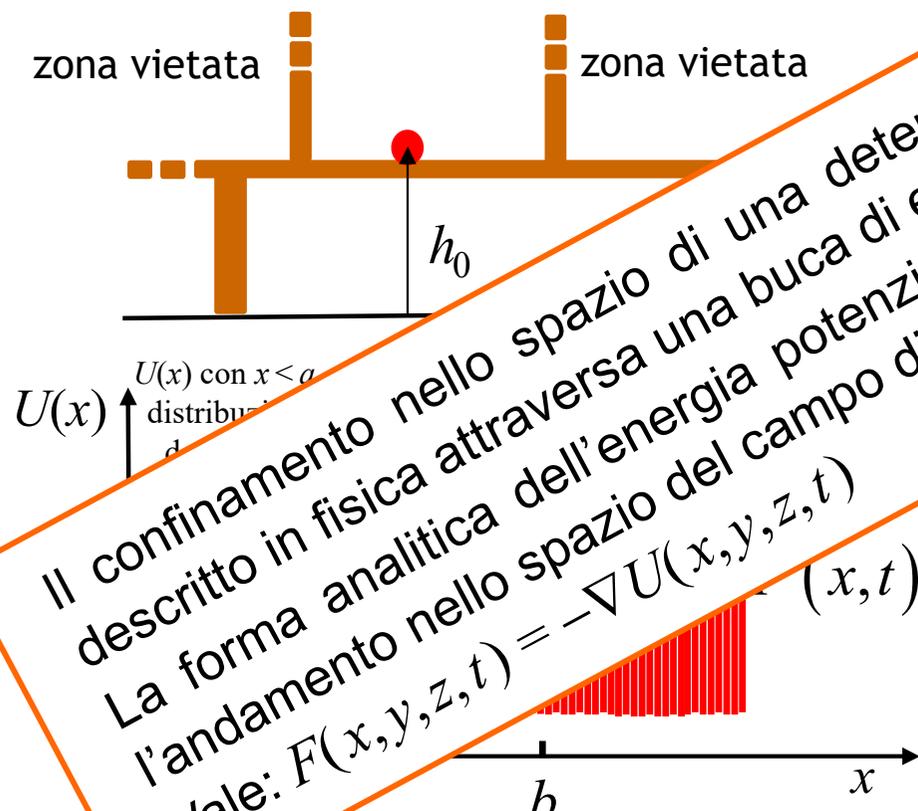
# La dinamica dei sistemi microscopici [14]

## Particella confinata nello spazio 1-Dim

Il confinamento nello spazio di una particella implica la presenza di i... Si assuma che tale confinamento sia in un volume stazionario... tale confinamento è descritto da un punto di vista fisico con... potenziale (stazionaria) all'interno della quale la particella...

### Esempio

Particella classica di massa  $m$  in una buca di...



Il confinamento nello spazio di una determinata particella di massa  $m$  (carica  $q$ ) è... Si assuma che tale confinamento sia in un volume stazionario... tale confinamento è descritto da un punto di vista fisico con... potenziale (stazionaria) all'interno della quale la particella...  
 La forma analitica dell'energia potenziale (i.e. la funzione  $U = U(x, y, z, t)$ ) determina...  
 Vale:  $F(x, y, z, t) = -\nabla U(x, y, z, t)$

$$F(x, t) = -\frac{\partial}{\partial x} U(x, t) = \begin{cases} +\infty & x < a \\ -\frac{\partial}{\partial x} U_0 = 0 & a \leq x \leq b \\ -\frac{\partial}{\partial x} U(x) \rightarrow -\infty & x > b \end{cases}$$

In tale caso, vale, una particella, in ogni punto  $x$  dello spazio *all'interno della buca* persevera nel suo stato di quiete o di moto rettilineo uniforme ma nelle posizioni  $a$  e  $b$  subisce una forza di carattere impulsivo respingente verso il centro della buca.

## La dinamica dei sistemi microscopici [15]

### L'equazione di Schroedinger per una particella soggetta ad un campo di forze

L'equazione di Schroedinger nel caso di una particella interagente con un campo elettrico, si ricava ripercorrendo il procedimento mostrato per la particella libera ma tenendo conto dell'energia potenziale  $U(x, t)$  che caratterizza il campo:

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x, t)$$

da cui:

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + U(x, t)$$

assumendo ancora che la funzione d'onda, nel caso 1-dimensionale, possa essere espressa da una funzione a valori complessi del tipo:

$$\Psi(x, t) = e^{i(kx - \omega t)}$$

si trovano (in analogia a quanto fatto nel caso della particella libera) le espressioni:

$$\omega = i \frac{1}{\Psi(x, t)} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} \qquad k^2 = - \frac{1}{\Psi(x, t)} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2}$$

che sostituite in quella sopra portano all'equazione di Schroedinger.

## La dinamica dei sistemi microscopici [16]

L'equazione di Schroedinger a cui deve soddisfare la funzione d'onda di una particella sottoposta ad un campo di forze descritto da potenziale  $U(x,t)$  si scrive:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + U(x,t)\Psi(x,t)$$

L'equazione di Schroedinger è un'equazione differenziale alle derivate parziali e in casi particolari può essere riscritta in forma più semplice...

In particolare assumendo che la particella risenta di un campo di forze esterno non dipendente dal tempo e dunque assumendo un potenziale (e dunque un'energia potenziale stazionaria...) solo dipendente dalle coordinate spaziali:

$$U(x,t) = U(x)$$

l'equazione sopra si riscrive nella forma:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + U(x)\Psi(x,t)$$

e può essere semplificata con la tecnica della separazione delle variabili...

## La dinamica dei sistemi microscopici [17]

In questo caso è possibile assumere che le funzioni d'onda siano del tipo:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\varphi(t)$$

e semplificare l'equazione come segue:

$$i\hbar \frac{\partial (\psi(x)\varphi(t))}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 (\psi(x)\varphi(t))}{\partial x^2} + U(x)(\psi(x)\varphi(t))$$

$$i\hbar \psi(x) \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = \varphi(t) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\psi(x) \right)$$

Dividendo ambo i membri dell'equazione trovata per:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\varphi(t)$$

si ottiene la separazione delle variabili:

$$i\hbar \frac{1}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = \frac{1}{\psi(x)} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\psi(x) \right)$$

I due membri dell'uguaglianza dipendono rispettivamente solo dalle coordinate temporali e spaziali. Essendo uguali, essi possono essere posti uguali ad una costante. Sia  $E$  tale costante (con le stesse dimensioni di  $U(x)$  ossia di un'energia).

## La dinamica dei sistemi microscopici [18]

A seguito della separazione delle variabile devono valere dunque, simultaneamente, entrambe le equazioni differenziali:

$$ih \frac{1}{\varphi(t)} \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = E$$

$$\frac{1}{\psi(x)} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\psi(x) \right) = E$$

ossia:

$$\frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \varphi(t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Risolvendo entrambe le equazioni differenziali trovate è possibile ricavare le forme analitiche di  $\psi(x)$  e  $\varphi(t)$  e da queste ottenere la funzione d'onda finale:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)\varphi(t)$$

che caratterizza completamente lo stato e l'evoluzione temporale della particella soggetta ad un campo di forze esterno non dipendente dal tempo.

## La dinamica dei sistemi microscopici [19]

E' stato dimostrato che assumendo...

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\varphi(t) = e^{i(kx - \omega t)}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = 2\pi\bar{\nu} \quad \omega = \frac{2\pi}{P} = 2\pi\nu \quad \omega = kc$$

per la particella libera e per la particella soggetta ad un campo di forze non dipendente dal tempo valgono le seguenti equazioni di schroedinger:

$$\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E\varphi(t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x)$$

$$U(x,t) = U_0 = 0$$

$$\frac{\partial\varphi(t)}{\partial t} = -\frac{1}{\hbar} E\varphi(t)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

$$U(x,t) = U(x).$$

Queste equazioni sono in meccanica quantistica l'analogo delle equazioni del moto newtoniane della fisica classica...

## La dinamica dei sistemi microscopici [20]

### Osservazione 3

E' importante notare che...

Particella libera e particella soggetta ad un campo di forze non dipendente dal tempo sono descritte, per quanto riguarda la parte temporale, dalla stessa equazione di Schroedinger:

$$\frac{\partial \varphi(t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E \varphi(t)$$

In tal caso particella libera e particella soggetta ad un campo di forze sono caratterizzate, per quanto inerente l'evoluzione temporale del loro stato, da soluzioni  $\varphi(t)$  dello stesso tipo (anche se con valore di energia  $E$  diversi nei due casi...) .



## La dinamica dei sistemi microscopici [21]

### Osservazione 4

E' anche importante notare che...

Particella libera e particella soggetta ad un campo di forze non dipendente dal tempo sono descritte, per quanto riguarda la parte spaziale, da equazioni di Schroedinger diverse:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x) \quad \text{con: } U(x,t) = U_0 = 0$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad \text{con: } U(x,t) = U(x)$$

In tal caso particella libera e particella soggetta al campo sono descritte, per quanto inerente la dipendenza spaziale del loro stato, da soluzioni  $\psi(x)$  diverse.

In particolare la soluzione  $\psi(x)$  della particella soggetta al campo ha una forma analitica che dipende dal potenziale  $U(x)$  che risente. Molti sistemi di interesse chimico possono essere trattati risolvendo solo l'equazione dello stato stazionario e tralasciando l'analisi della parte dipendente dal tempo.

## La dinamica dei sistemi microscopici [22]

### L'equazione di Schroedinger nello spazio tridimensionale

L'estensione dell'equazione di Schroedinger al caso tridimensionale è immediata...

L'equazione di Schroedinger di una particella nello spazio tridimensionale soggetta ad un campo di forza caratterizzato da un potenziale  $U(\mathbf{r}, t)$  si scrive:

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

con ovvio significato dei simboli...

La funzione d'onda dipendente dal vettore posizione  $\mathbf{r}$  e dal tempo si scrive:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad k = \frac{2\pi}{\lambda} = 2\pi\bar{\nu} \quad \omega = \frac{2\pi}{P} = 2\pi\nu \quad \omega = kc$$

con l'usuale notazione del prodotto scalare espresso per componenti in coordinate cartesiane:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = (k_x \mathbf{i} + k_y \mathbf{j} + k_z \mathbf{k})(r_x \mathbf{i} + r_y \mathbf{j} + r_z \mathbf{k}) = k_x r_x + k_y r_y + k_z r_z$$

e con l'ovvia definizione classica dei vettori posizione e numero d'onda:

$$\mathbf{r} = r_x \mathbf{i} + r_y \mathbf{j} + r_z \mathbf{k}$$

$$\mathbf{k} = k_x \mathbf{i} + k_y \mathbf{j} + k_z \mathbf{k}$$

## La dinamica dei sistemi microscopici [23]

L'operatore Laplaciano  $\nabla^2$  è definito come il prodotto scalare di due operatori gradiente  $\nabla$  :

$$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = \left( \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k} \right) \cdot \left( \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k} \right)$$

espressione che tenendo conto delle proprietà di ortonormalità della terna di versori  $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$  si riscrive nella forma:

$$\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Vale con ovvio significato dei simboli:

$$\nabla^2 \Psi(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z, t)}{\partial z^2}$$

L'energia potenziale è un campo scalare (una funzione a tre variabili) che dipende ovviamente dalle coordinate di posizione (e dunque dal vettore  $\mathbf{r}$ ) e dal tempo  $t$ .

Vale con ovvio significato dei simboli:

$$U(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) = U(x, y, z, t) \Psi(x, y, z, t)$$

# La dinamica dei sistemi microscopici [24]

## Le funzione d'onda secondo l'interpretazione di Schroedinger

Valgono...

Richiami sul campo dei numeri complessi

Il sottocampo di numeri complessi della forma  $(a, 0)$ , cioè:  $\{z \text{ t.c. } \text{Im}(z) = 0\}$ , è isomorfo al campo reale  $\mathbb{R}$ .

Un'operazione importante su  $\mathbb{C}$  è l'operazione di **coniugazione**.  
 $z^*$  è complesso coniugato di  $z$  se valgono:

$$\text{Re}\{z^*\} = \text{Re}\{z\}$$

$$\text{Im}\{z^*\} = -\text{Im}\{z\}.$$

$$z^* = a - ib \text{ è complesso coniugato di } z = a + ib.$$

Valgono:

$$(z + w)^* = z^* + w^*$$

$$(zw)^* = z^* w^*$$

$$(z/w)^* = z^*/w^*.$$

Inoltre la somma e il prodotto di numeri complessi coniugati ( $z$  e  $z^*$ ) sono numeri reali:

$$z + z^* = (a + ib) + (a - ib) = 2a = 2 \text{Re}\{z\}$$

$$z z^* = (a + ib)(a - ib) = a^2 - iab + iab + b^2 = a^2 + b^2$$

Il coniugato di  $z$  è indicato spesso anche con la notazione  $\bar{z}$ .

Il piano di Gauss

Analogia:

i numeri reali trovano rappresentazione geometrica nei punti della retta reale;  
 i numeri complessi trovano rappresentazione nei punti del piano di Gauss.

Valgono:

$$\text{Re}\{z\} = a = r \cos \theta$$

$$\text{Im}\{z\} = b = r \sin \theta$$

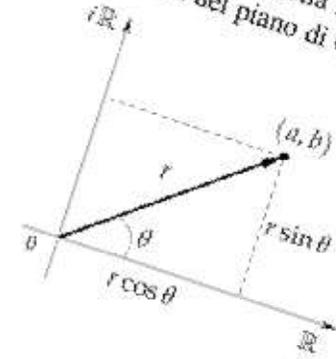
da cui si ricava la **forma trigonometrica** di  $z$   
 $z = a + ib = r(\cos \theta + i \sin \theta)$

con:

$$r = \sqrt{a^2 + b^2} = \sqrt{(\text{Re}\{z\})^2 + (\text{Im}\{z\})^2}$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{b}{a}\right) = \arctan\left(\frac{\text{Im}\{z\}}{\text{Re}\{z\}}\right)$$

detti rispettivamente **modulo** e **argomento** del numero complesso.



Richiami sul campo dei numeri complessi [4]

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \text{Re}\{\Psi(\mathbf{r}, t)\} + i \text{Im}\{\Psi(\mathbf{r}, t)\}$$

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t)$$

$$= (\text{Re}\{\Psi(\mathbf{r}, t)\} - i \text{Im}\{\Psi(\mathbf{r}, t)\})(\text{Re}\{\Psi(\mathbf{r}, t)\} + i \text{Im}\{\Psi(\mathbf{r}, t)\})$$

$$= (\text{Re}\{\Psi(\mathbf{r}, t)\})^2 + (\text{Im}\{\Psi(\mathbf{r}, t)\})^2$$

## La dinamica dei sistemi microscopici [25]

### Le funzione d'onda secondo l'interpretazione di Born

Secondo l'interpretazione di Born (Nobel 1954) il significato fisico della funzione d'onda deve necessariamente essere correlato alla probabilità di trovare una particella nello spazio. Ad un'ampiezza di funzione d'onda grande deve corrispondere una elevata probabilità di trovare la particella...

In particolare la funzione d'onda è una funzione delle coordinate spaziali e del tempo a valori nel campo dei numeri complessi  $\mathbb{C}$ .

Per un sistema 1-dimensionale dunque:

$$\Psi(x, t) : (\mathbb{R}, \mathbb{R}^+) \rightarrow \mathbb{C}$$

e secondo la definizione di Born deve valere:

$$dw(x, t) \propto |\Psi(x, t)|^2 dx = \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx$$

dove  $dw$  è la probabilità infinitesima di trovare la particella nell'elemento di linea infinitesima  $dx$  centrato nella posizione  $x$ .

La relazione di proporzionalità nell'equazione precedente diviene una relazione di uguaglianza se si impone la condizione di normalizzazione della funzione d'onda  $\Psi(x, t)$  sul dominio  $D$  dove essa è definita:

$$w(x, t) = \int_D |\Psi(x, t)|^2 dx = \int_D \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx = 1$$

## La dinamica dei sistemi microscopici [26]

Per un sistema 3-dimensionale:  $\Psi(x, y, z, t): (\mathbb{R}^3, \mathbb{R}^+) \rightarrow \mathbb{C}$   
e secondo la definizione di Born deve valere:

$$dw(x, y, z, t) \propto |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz = \Psi^*(x, y, z, t) \Psi(x, y, z, t) dx dy dz$$

dove  $dw$  è la probabilità infinitesima di trovare la particella nell'elemento di volume infinitesimo  $dx dy dz$  centrato nella posizione  $(x, y, z)$ .

In notazione vettoriale, più sintetica... :  $\Psi(\mathbf{r}, t): (\mathbb{R}^3, \mathbb{R}^+) \rightarrow \mathbb{C}$   
e secondo la definizione di Born deve valere:

$$dw(\mathbf{r}, t) \propto |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau$$

dove  $dw$  è la probabilità infinitesima di trovare la particella nell'elemento di volume infinitesimo  $d\tau$  centrato nella posizione  $\mathbf{r}$ .

La relazione di proporzionalità nell'equazione precedente diviene una relazione di uguaglianza se si impone (quando possibile) la condizione di normalizzazione.

$$w(\mathbf{r}, t) = \int_V |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = \int_V \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau = 1$$

## La dinamica dei sistemi microscopici [27]

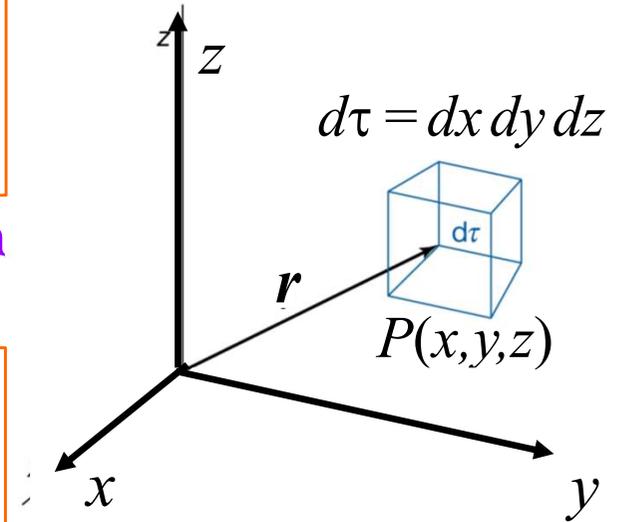
Secondo l'interpretazione di Born (scuola di Copenhagen)...

Se e solo se la funzione d'onda è normalizzata:

$$\int_V \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau = 1$$

la probabilità infinitesima  $d\omega$  di trovare la particella all'istante  $t$  nel volumetto di spazio infinitesimo  $d\tau$  vale:

$$d\omega(\mathbf{r}, t) = |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau$$



In tal caso il modulo quadrato della funzione d'onda:

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \frac{d\omega(\mathbf{r}, t)}{d\tau}$$

risulta avere significato di una densità di probabilità di posizione.

L'analogia con la densità di massa e con la densità di carica è evidente:

$$\rho_m(\mathbf{r}, t) = \frac{dm(\mathbf{r}, t)}{d\tau} \quad \rho_q(\mathbf{r}, t) = \frac{dq(\mathbf{r}, t)}{d\tau}$$

## La dinamica dei sistemi microscopici [28]

Secondo l'interpretazione di Born dunque il modulo quadrato della funzione d'onda:

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = \frac{dw(\mathbf{r}, t)}{d\tau}$$

risulta avere significato di una densità di probabilità di posizione.

Formalmente...

L'espressione  $|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2$  è una buona definizione di densità di probabilità se e solo se la funzione d'onda  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  è una funzione a valori sul campo complesso con variabili reali sullo spazio-tempo, ossia:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) : (\mathbb{R}^3, \mathbb{R}^+) \rightarrow \mathbb{C}$$

$$\forall (\mathbf{r}, t) \in D^4 \subseteq (\mathbb{R}^3, \mathbb{R}^+) \exists ! z \in \mathbb{C} \mid z = \Psi(\mathbf{r}, t)$$

e se e solo se verifica le seguenti condizioni sull'intero dominio  $D^4$  :

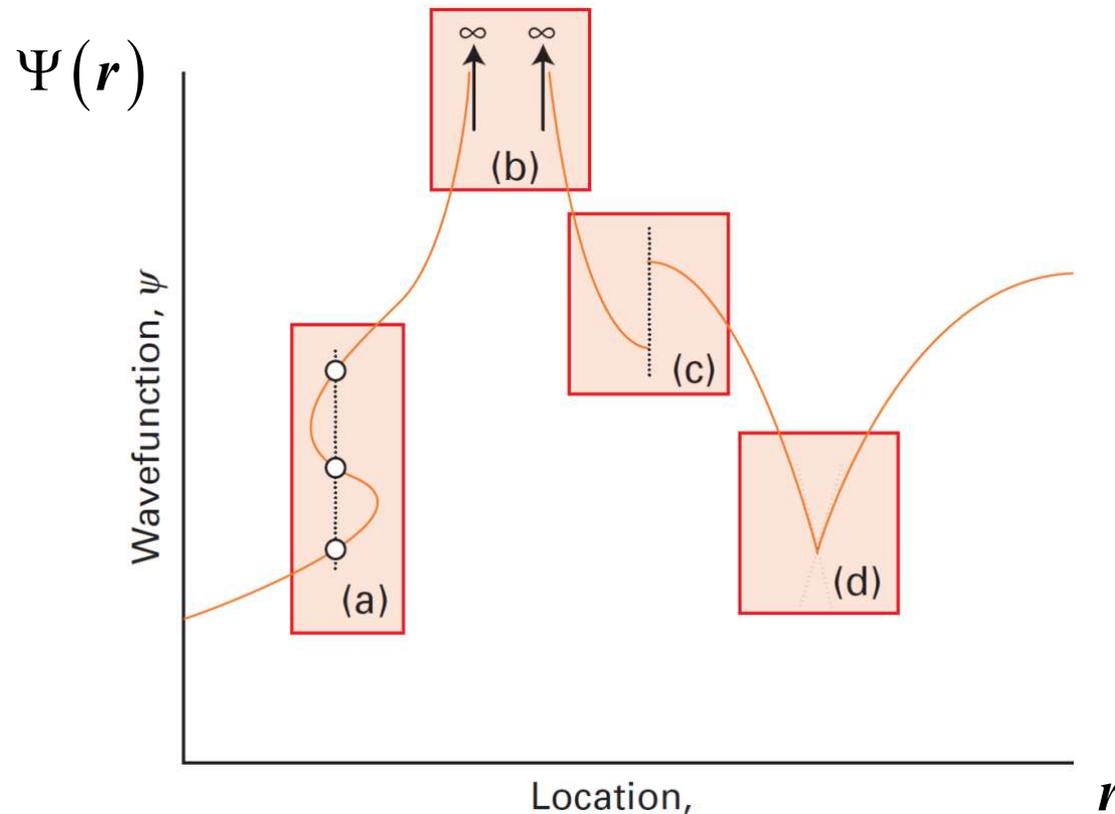
1. condizioni di regolarità;
2. condizioni di normalizzazione;
3. condizioni di sovrapposizione;
4. condizioni di equivalenza.

# La dinamica dei sistemi microscopici [29]

## 1. Condizioni di regolarità...

Per ogni istante  $t$ , la funzione d'onda non deve presentare singolarità sull'intero dominio di esistenza e in tal caso:

- (a) deve essere una funzione sulle coordinate dello spazio e del tempo... ;
- (b) deve essere limitata sull'intero dominio di esistenza... ;
- (c) deve essere continua sull'intero dominio di esistenza... ;
- (d) deve avere derivate parziali prime continue (assenza di punti angolosi).



La  $\Psi(\mathbf{r})$  in figura, definita nello spazio 3-*dim* per un istante  $t$  fisso, è mal definita perché non soddisfacente le condizioni di regolarità (a), (b), (c) e (d).

## La dinamica dei sistemi microscopici [30]

### 2. Condizioni di normalizzazione...

La funzione d'onda deve essere normalizzata sul volume  $V$  dove è definita:

$$w(\mathbf{r}, t) = \int_V |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = \int_V \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau = 1$$

Se la funzione d'onda non è normalizzata, ossia se vale:

$$w(\mathbf{r}, t) = \int_V |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = \int_V \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau \neq 1$$

allora è possibile eseguire la normalizzazione trovando una costante moltiplicativa  $N$  (reale) per la quale valga la seguente relazione:

$$\int (N\Psi(\mathbf{r}))^* (N\Psi(\mathbf{r})) d\tau = N^2 \int \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d\tau = 1$$

da cui:

$$N = \pm \frac{1}{\left( \int \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d\tau \right)^{1/2}}$$

In tal caso la funzione d'onda:

$$\Psi_N(\mathbf{r}) = N\Psi(\mathbf{r}) = \pm \frac{1}{\left( \int \Psi^*(\mathbf{r}) \Psi(\mathbf{r}) d\tau \right)^{1/2}} \Psi(\mathbf{r})$$

risulta normalizzata.

## La dinamica dei sistemi microscopici [31]

### 3. Condizioni di sovrapposizione...

L'interferenza osservata sperimentalmente delle onde materiali (esperimento dei fori di Yang) impone che per le funzioni d'onda valga il principio di sovrapposizione.

Se  $\Psi_1(\mathbf{r}, t)$  e  $\Psi_2(\mathbf{r}, t)$  sono funzioni d'onda ben definite allora anche la loro combinazione lineare (con  $c_1$  e  $c_2$  coefficienti complessi):

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = c_1 \Psi_1(\mathbf{r}, t) + c_2 \Psi_2(\mathbf{r}, t)$$

è una funzione d'onda ben definita.

In termini matematici più corretti il principio di sovrapposizione asserisce che l'insieme  $\{\Psi\}$  delle funzioni d'onda che descrivono tutti gli stati fisici di un sistema quantistico costituisce uno spazio vettoriale lineare.

### Osservazione 5

L'analogia con la descrizione dei fenomeni di interferenza e diffrazione nell'ambito dell'elettromagnetismo classico è evidente. Figure di interferenza e di diffrazione generate dalla sovrapposizione di due onde classiche  $A_1(\mathbf{r}, t)$  e  $A_2(\mathbf{r}, t)$  sono interpretate classicamente (elettrodinamica di Maxwell) in termini di combinazioni lineari di onde  $A_1(\mathbf{r}, t)$  e  $A_2(\mathbf{r}, t)$ .

## La dinamica dei sistemi microscopici [32]

### 4. Condizioni di equivalenza...

Dal punto di vista dell'interpretazione di Born tutte le funzioni d'onda che differiscono per un fattore  $z$  complesso di modulo unitario:

$$z = e^{i\gamma} \quad \text{con } \gamma \text{ reale}$$

devono rappresentare lo stesso stato.

In tal caso  $\Psi_1(\mathbf{r}, t)$  e  $\Psi_2(\mathbf{r}, t) = e^{i\gamma} \Psi_1(\mathbf{r}, t)$  appartengono alla stessa classe di equivalenza.

Per la funzione d'onda  $\Psi_1(\mathbf{r}, t)$  vale:

$$dw_1(\mathbf{r}, t) = |\Psi_1(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = \Psi_1^*(\mathbf{r}, t) \Psi_1(\mathbf{r}, t) d\tau$$

Per la funzione d'onda  $\Psi_2(\mathbf{r}, t) = e^{i\gamma} \Psi_1(\mathbf{r}, t)$  vale analogamente:

$$\begin{aligned} dw_2(\mathbf{r}, t) &= |\Psi_2(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = \Psi_2^*(\mathbf{r}, t) \Psi_2(\mathbf{r}, t) d\tau \\ &= \left( e^{-i\gamma} \Psi_1^*(\mathbf{r}, t) \right) \left( e^{i\gamma} \Psi_1(\mathbf{r}, t) \right) d\tau \\ &= \Psi_1^*(\mathbf{r}, t) \Psi_1(\mathbf{r}, t) d\tau \\ &= |\Psi_1(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = dw_1(\mathbf{r}, t) \end{aligned}$$

## La dinamica dei sistemi microscopici [33]

E' stato dimostrato dunque che vale:

$$dw_1(\mathbf{r}, t) = |\Psi_1(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = |\Psi_2(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = dw_2(\mathbf{r}, t)$$

con:

$$\Psi_2(\mathbf{r}, t) = e^{i\gamma} \Psi_1(\mathbf{r}, t) \quad \text{con } \gamma \text{ reale.}$$

Dal punto di vista della densità di probabilità le funzioni d'onda  $\Psi_1(\mathbf{r}, t)$  e  $\Psi_2(\mathbf{r}, t)$  rappresentano lo stesso stato *i.e.* le funzioni d'onda che differiscono per fattori complessi di modulo unitario ( $z = e^{i\gamma}$  con  $\gamma$  reale) costituiscono una classe di equivalenza.

In particolare in virtù dell'identità:

$$z = e^{i\gamma} = \cos \gamma + i \sin \gamma$$

se  $\gamma = \pi$  vale  $e^{i\pi} = -1$  e dunque le funzioni d'onda  $\Psi_1(\mathbf{r}, t)$  e  $\Psi_2(\mathbf{r}, t) = -\Psi_1(\mathbf{r}, t)$  sono equivalenti in quanto rappresentano lo stesso stato.

## La dinamica dei sistemi microscopici [34]

E' stato dimostrato dunque che vale:

$$dw_1(\mathbf{r}, t) = |\Psi_1(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = |\Psi_2(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = dw_2(\mathbf{r}, t)$$

con:

$$\Psi_2(\mathbf{r}, t) = e^{i\gamma} \Psi_1(\mathbf{r}, t) \quad \text{con } \gamma \text{ reale.}$$

Dal punto di vista della densità di probabilità le funzioni d'onda  $\Psi_1(\mathbf{r}, t)$  e  $\Psi_2(\mathbf{r}, t)$  rappresentano lo stesso stato *i.e.* le funzioni d'onda che differiscono per fattori complessi di modulo unitario ( $z = e^{i\gamma}$  con  $\gamma$  reale) costituiscono una classe di equivalenza.

In particolare in virtù dell'identità:

$$z = e^{i\gamma} = \cos \gamma + i \sin \gamma$$

se  $\gamma = \pi$  vale  $e^{i\pi} = -1$  e dunque le funzioni d'onda  $\Psi_1(\mathbf{r}, t)$  e  $\Psi_2(\mathbf{r}, t) = -\Psi_1(\mathbf{r}, t)$  sono equivalenti in quanto rappresentano lo stesso stato.

### Osservazione 6

L'identità di Eulero:

$$z = e^{i\pi} = \cos \pi + i \sin \pi$$

è definita dalla gran parte dei matematici la più bella formula matematica di tutti i tempi. In essa compaiono due numeri irrazionali trascendenti, l'identità immaginaria e gli elementi neutri delle due operazioni definite sul campo dei reali.

## La dinamica dei sistemi microscopici [35]

In sintesi...

Tutte le condizioni richieste per una buona definizione di funzione d'onda possono essere formalizzate e sintetizzate asserendo che le funzioni d'onda  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  devono essere funzioni quadrato sommabili ossia funzioni per le quali l'integrale (esteso sull'intero dominio  $V$  di esistenza della funzione):

$$w(\mathbf{r}, t) = \int_V |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = \int_V \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau$$

risulta convergente.

Lo spazio delle funzioni quadrato sommabili è uno spazio vettoriale ed è definito spazio vettoriale di Hilbert  $L_2$ .

## La dinamica dei sistemi microscopici [36]

### Descrizione formale della funzione d'onda

Una funzione d'onda deve essere quadrato sommabile.

Una funzione è una funzione quadrato sommabile se l'integrale:

$$w(\mathbf{r}, t) = \int_V |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = \int_V \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau$$

calcolato sull'intero dominio di esistenza  $V$  della funzione, risulta convergente.

In tal caso vale:

$$w(\mathbf{r}, t) = \int_V |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = \int_V \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau < +\infty$$

L'insieme delle funzioni quadrato sommabili è definito insieme  $L_2$ .

## La dinamica dei sistemi microscopici [37]

L'insieme  $L_2$  ha la struttura di spazio vettoriale sul campo dei complessi  $\mathbb{C}$ .

Infatti:

(a) esiste un'addizione  $+$  interna ad  $L_2$  tale che  $(L_2, +)$  è un gruppo abeliano,

ossia:

è commutativa;

è associativa;

ammette un unico elemento neutro (detto zero e indicato con  $0$ ) tale che:

$\forall \Psi \in L_2 \exists \Phi \in L_2$  tale che  $\Psi + \Phi = 0$ ;  $\Phi$  è detto opposto di  $\Psi$  ed è indicato con  $-\Psi$

(b) esiste una moltiplicazione degli elementi di  $L_2$  per uno scalare, cioè per un elemento del campo, tale:  $\forall c_1, c_2 \in \mathbb{C}, \Psi_1, \Psi_2 \in L_2$

è distributiva rispetto all'addizione:

$$c_1(\Psi_1 + \Psi_2) = c_1\Psi_1 + c_1\Psi_2$$

$$(c_1 + c_2)\Psi_1 = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_1$$

e vale la proprietà:  $\forall c_1, c_2 \in \mathbb{C}, \Psi \in L_2$

$$c_1(c_2)\Psi = (c_1c_2)\Psi$$

## La dinamica dei sistemi microscopici [38]

Lo spazio  $L_2$  è uno spazio vettoriale normato.

Uno spazio vettoriale normato è detto spazio di Hilbert.

Infatti su  $L_2$  è possibile definire il prodotto scalare  $(\Psi, \Phi)$ :

$$(\Psi, \Phi) = \int_V \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Phi(\mathbf{r}, t) d\tau$$

tale che:  $\forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}, \quad \forall \Psi, \Phi_1, \Phi_2 \in L_2$

valga:

(a)  $(\Psi, \Phi_1) = (\Phi_1, \Psi)^*$  ;

(b)  $(\Psi, \lambda_1 \Phi_1 + \lambda_2 \Phi_2) = \lambda_1 (\Psi, \Phi_1) + \lambda_2 (\Psi, \Phi_2)$  ;

e induca su  $L_2$  la norma:

$$|\Psi|^2 = (\Psi, \Psi) = \int_V \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau \geq 0$$

## La dinamica dei sistemi microscopici [39]

Allora possiamo affermare che...

Lo spazio  $L_2$  delle funzioni d'onda  $\Psi(\mathbf{r}, t)$  quadrato integrabili è uno spazio di Hilbert su  $\mathbb{C}$  con prodotto scalare:

$$(\Psi, \Phi) = \int_V \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Phi(\mathbf{r}, t) d\tau$$

che induce sullo spazio stesso la norma quadrata:

$$|\Psi|^2 = (\Psi, \Psi) = \int_V \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau \geq 0$$

## Esercizio

Si normalizzino le seguenti funzioni d'onda:

- a.  $\psi(x) = \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$  nel dominio  $0 \leq x \leq L$
- b.  $\psi(x) = A$  nel dominio  $-L \leq x \leq L$
- c.  $\psi(r) = e^{-r/a_0}$  nello spazio tridimensionale  $\mathbb{R}^3$
- d.  $\psi(r) = r e^{-r/2a_0}$  nello spazio tridimensionale  $\mathbb{R}^3$

Vale il seguente integrale notevole:  $\int_0^{+\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$

Si noti che le funzioni d'onda considerate sono tutte funzioni d'onda reali, valendo:

$$\text{Im}\{\psi(r, t)\} = 0$$

In tal caso vale:

$$\psi(r, t) = \text{Re}\{\psi(r, t)\} + i\text{Im}\{\psi(r, t)\} = \text{Re}\{\psi(r, t)\}$$

$$|\psi(r, t)|^2 = \psi^*(r, t)\psi(r, t) = \left(\text{Re}\{\psi(r, t)\}\right)^2$$

## La dinamica dei sistemi microscopici [41]

Nel testo le funzioni d'onda  $\psi(\mathbf{r})$  non sono normalizzate ossia sono tali che:

$$\int \psi(\mathbf{r})^* \psi(\mathbf{r}) d\tau \neq 1$$

Normalizzare una funzione d'onda  $\psi(\mathbf{r})$  significa trovare la costante moltiplicativa  $N$  (reale) per la quale valga la seguente relazione:

$$\int (N\psi(\mathbf{r}))^* (N\psi(\mathbf{r})) d\tau = N^2 \int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\tau = 1$$

da cui:

$$N = \pm \frac{1}{\left( \int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\tau \right)^{1/2}}$$

In tal caso la funzione d'onda  $\psi_N(\mathbf{r}) = N\psi(\mathbf{r})$  risulta normalizzata.

Per trovare la funzione d'onda normalizzata:

$$\psi_N(\mathbf{r}) = N\psi(\mathbf{r}) = \pm \frac{1}{\left( \int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\tau \right)^{1/2}} \psi(\mathbf{r})$$

è necessario calcolare l'integrale al denominatore. Tale integrale è un integrale di volume e deve essere esteso sull'intero dominio di volume dove è definita la funzione d'onda  $\psi(\mathbf{r})$ .

## La dinamica dei sistemi microscopici [42]

La costante  $N$  di normalizzazione è data da:

$$N = \pm \frac{1}{\left( \int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\tau \right)^{1/2}}$$

con l'integrale di volume esteso sull'intero dominio della funzione d'onda.

La funzione d'onda può essere espressa, a seconda dei casi, in termini di coordinate cartesiane o di coordinate polari. A seconda dei casi dunque l'operazione di normalizzazione richiede che il volumetto  $d\tau$  sia espresso in coordinate cartesiane o in coordinate polari.

Rappresentazione dello spazio in coordinate cartesiane:

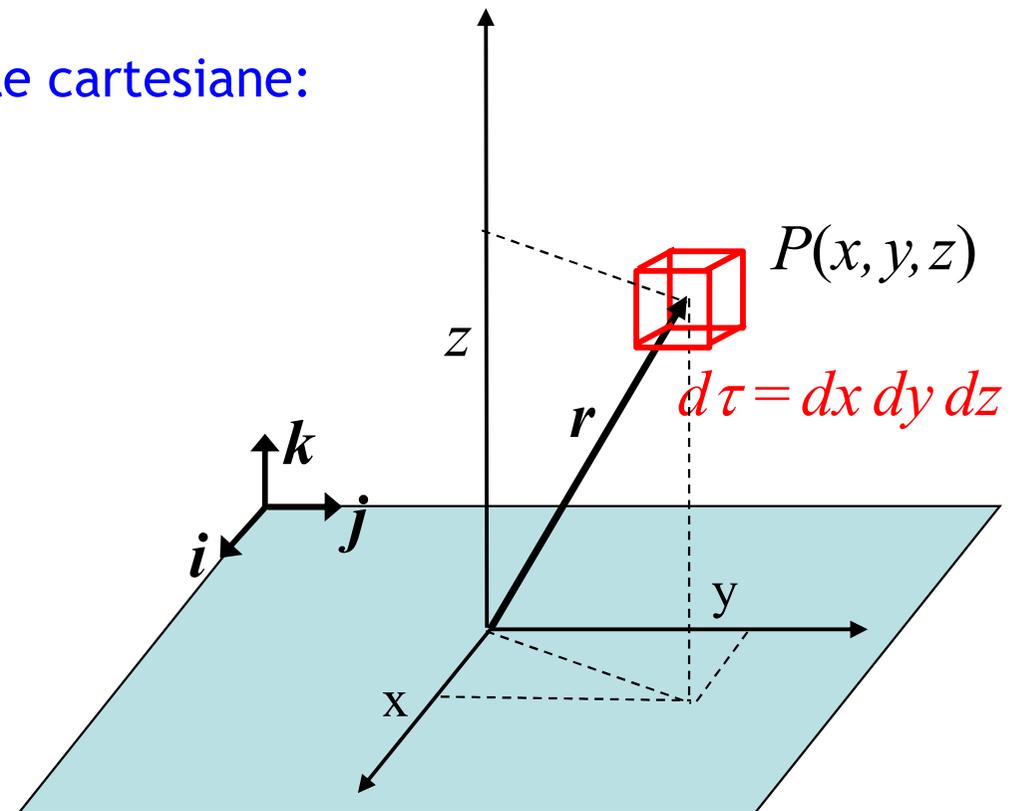
$$\mathbf{i} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{k} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{j} = 0$$

$$\mathbf{i} \cdot \mathbf{i} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = 1$$

$$\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(x, y, z)$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy dz$$



## La dinamica dei sistemi microscopici [43]

La costante  $N$  di normalizzazione è data da:

$$N = \pm \frac{1}{\left( \int \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\tau \right)^{1/2}}$$

con l'integrale di volume esteso sull'intero dominio della funzione d'onda.

La funzione d'onda può essere espressa, a seconda dei casi, in termini di coordinate cartesiane o di coordinate polari. A seconda dei casi dunque l'operazione di normalizzazione richiede che il volumetto  $d\tau$  sia espresso in coordinate cartesiane o in coordinate polari.

Rappresentazione dello spazio in coordinate polari:

$$\mathbf{i} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{k} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{i} = 0$$

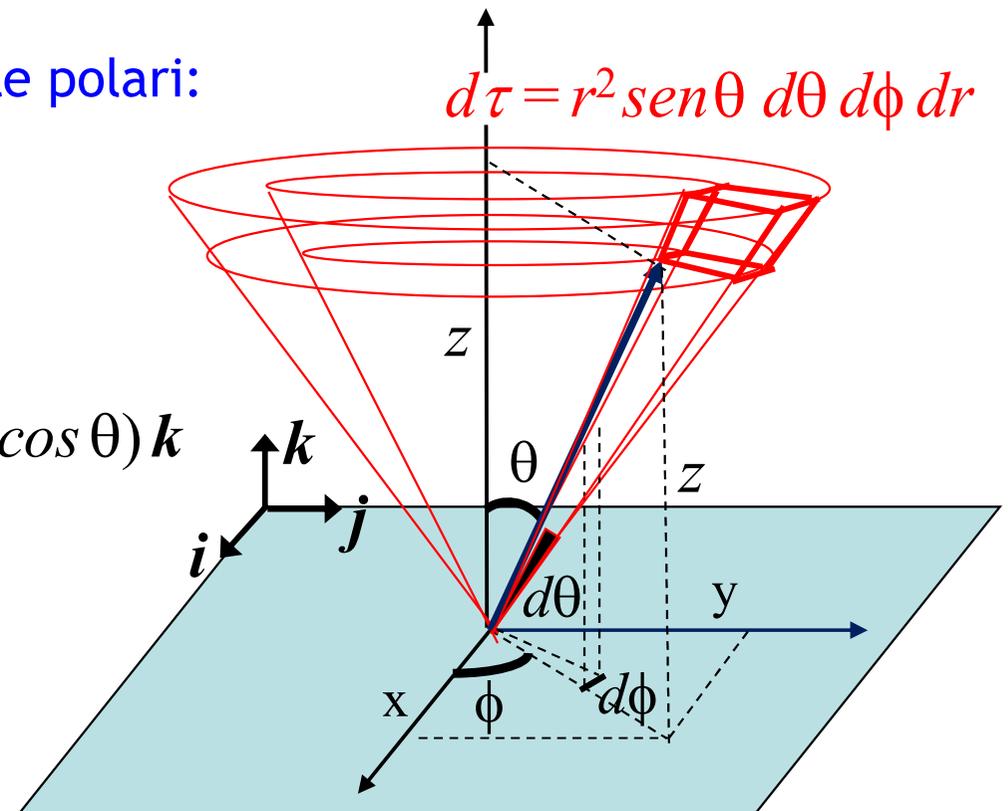
$$\mathbf{i} \cdot \mathbf{i} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = 1$$

$$\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$$

$$= (r \sin \theta \cos \phi)\mathbf{i} + (r \sin \theta \sin \phi)\mathbf{j} + (r \cos \theta)\mathbf{k}$$

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(r, \theta, \phi)$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} d\tau = \int_0^{+\infty} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} r^2 \sin \theta d\theta d\phi dr$$



## La dinamica dei sistemi microscopici [44]

a.  $\psi(x) = \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$  nel dominio  $0 \leq x \leq L$

La costante di normalizzazione risulta (vedi dimostrazione nella slide seguente):

$$N = \pm \frac{1}{\left(\int_0^L \psi^*(x)\psi(x) dx\right)^{1/2}} = \pm \frac{1}{\left(\int_0^L \text{sen}^2 \frac{n\pi x}{L} dx\right)^{1/2}} = \pm \frac{1}{\left(\frac{L}{2}\right)^{1/2}} = \pm \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}$$

La funzione d'onda normalizzata risulta quindi:

$$\varphi(x) = N\psi(x) = + \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Nota: A rigore si sarebbe dovuto scrivere:

$$\varphi(x) = N\psi(x) = \pm \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

ma, come noto, funzioni d'onda che differiscono per un termine del tipo  $e^{i\pi}$  coincidono in quanto tale termine non ha influenza in termini di densità di probabilità.

## La dinamica dei sistemi microscopici [45]

Infatti la densità di probabilità  $d\omega_1$  calcolata con la funzione d'onda:

$$\varphi_1 = e^{i\pi} \varphi(x)$$

uguaglia la densità di probabilità  $d\omega_2$  calcolata con la funzione d'onda :

$$\varphi_2 = \varphi(x)$$

Vale infatti:

$$\begin{aligned} d\omega_1(x) &= \left| e^{i\pi} \varphi(x) \right|^2 dx \\ &= \left( e^{i\pi} \varphi(x) \right)^* \left( e^{i\pi} \varphi(x) \right) dx \\ &= \left( e^{-i\pi} \varphi^*(x) \right) \left( e^{i\pi} \varphi(x) \right) dx \\ &= \varphi^*(x) \varphi(x) dx \\ &= \left| \varphi(x) \right|^2 dx = d\omega_2(x) \end{aligned}$$

## La dinamica dei sistemi microscopici [46]

Per normalizzare la funzione d'onda:

$$\psi(x) = \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad \text{nel dominio } 0 \leq x \leq L .$$

si deve calcolare:

$$N = \pm \frac{1}{\left(\int_0^L \psi^*(x) \psi(x) dx\right)^{1/2}} = \pm \frac{1}{\left(\int_0^L \text{sen}^2 \frac{n\pi x}{L} dx\right)^{1/2}}$$

Per ottenere  $N$  è necessario risolvere l'integrale:

$$I = \int_0^L \text{sen}^2 \frac{n\pi x}{L} dx$$

ossia:

$$I = \int_0^L \text{sen}^2(kx) dx \quad \text{con: } k = \frac{n\pi}{L}$$

Eseguendo la sostituzione:  $kx = u \Rightarrow x = \frac{1}{k}u \Rightarrow dx = \frac{1}{k}du$

l'integrale diventa:

$$I = \frac{1}{k} \int_0^{kL} \text{sen}^2 u du$$

e si risolve facilmente per parti come segue...

## La dinamica dei sistemi microscopici [47]

$$\begin{aligned}\int_0^{kL} \text{sen}^2 u \, du &= \int_0^{kL} \text{sen} u \cdot \text{sen} u \, du \\ &= -\cos u \cdot \text{sen} u \Big|_0^{kL} - \int_0^{kL} (-\cos u) \cdot \cos u \, du \\ &= -\frac{1}{2} \text{sen} 2u \Big|_0^{kL} + \int_0^{kL} \cos^2 u \, du \\ &= -\frac{1}{2} \text{sen} 2u \Big|_0^{kL} + \int_0^{kL} (1 - \text{sen}^2 u) \, du \\ &= -\frac{1}{2} \text{sen} 2u \Big|_0^{kL} + \int_0^{kL} du - \int_0^{kL} \text{sen}^2 u \, du\end{aligned}$$

Vale dunque l'identità:

$$2 \int_0^{kL} \text{sen}^2 u \, du = -\frac{1}{2} \text{sen} 2u \Big|_0^{kL} + \int_0^{kL} du$$

e quindi:

$$\int_0^{kL} \text{sen}^2 u \, du = -\frac{1}{4} \text{sen} 2u \Big|_0^{kL} + \frac{1}{2} u \Big|_0^{kL} = -\frac{1}{4} \text{sen}(2kL) + \frac{1}{2} kL$$

## La dinamica dei sistemi microscopici [48]

Vale dunque:

$$\int_0^{kL} \text{sen}^2 u \, du = -\frac{1}{4} \text{sen}(2kL) + \frac{1}{2} kL$$

e ricordando che si era posto:  $k = \frac{n\pi}{L}$   
si ha:

$$\int_0^{kL} \text{sen}^2 u \, du = -\frac{1}{4} \text{sen}\left(2 \frac{n\pi}{L} L\right) + \frac{1}{2} \frac{n\pi}{L} L = -\frac{1}{4} \text{sen}(n 2\pi) + n \frac{\pi}{2} = n \frac{\pi}{2}$$

Alla fine l'integrale  $I$  al denominatore di  $N$  risulta:

$$I = \frac{1}{k} \int_0^{kL} \text{sen}^2 u \, du = \frac{1}{k} n \frac{\pi}{2} = \frac{L}{n\pi} n \frac{\pi}{2} = \frac{L}{2}$$

e la costante di normalizzazione  $N$  assume valore:

$$N = \pm \frac{1}{\left( \int_0^L \text{sen}^2 \frac{n\pi x}{L} dx \right)^{1/2}} = \pm \frac{1}{I^{1/2}} = \pm \left( \frac{2}{L} \right)^{1/2}$$



## La dinamica dei sistemi microscopici [49]

b.  $\psi(x) = A$  nel dominio  $-L \leq x \leq L$ .

La costante di normalizzazione risulta:

$$N = \pm \frac{1}{\left(\int_{-L}^L \psi^*(x)\psi(x) dx\right)^{1/2}} = \pm \frac{1}{\left(\int_{-L}^L A^2 dx\right)^{1/2}} = \pm \frac{1}{(A^2 2L)^{1/2}} = \pm \frac{1}{A(2L)^{1/2}}$$

La funzione d'onda normalizzata risulta quindi:

$$\varphi(x) = N\psi(x) = \frac{1}{A(2L)^{1/2}} A$$

Nota: A rigore si sarebbe dovuto scrivere:

$$\varphi(x) = N\psi(x) = \pm \frac{1}{A(2L)^{1/2}} A$$

Ma vale quanto già scritto in una nota precedente (le funzioni d'onda che differiscono per un termine del tipo  $e^{i\pi}$  coincidono in quanto tale termine non ha influenza in termini di densità di probabilità).



## La dinamica dei sistemi microscopici [50]

c.  $\psi(r) = e^{-r/a_0}$  nello spazio tridimensionale  $\mathbb{R}^3$ .

Ricordando che in coordinate polari vale:  $d\tau = r^2 \sin\theta d\theta d\phi dr$

la costante di normalizzazione risulta:

$$\begin{aligned} N &= \pm \frac{1}{\left( \int_0^{+\infty} \int_0^{+\pi} \int_0^{2\pi} \psi^*(r, \theta, \phi) \psi(r, \theta, \phi) r^2 \sin\theta d\theta d\phi dr \right)^{1/2}} \\ &= \pm \frac{1}{\left( \int_0^{+\infty} \int_0^{+\pi} \int_0^{2\pi} e^{-2r/a_0} r^2 \sin\theta d\theta d\phi dr \right)^{1/2}} \\ &= \pm \frac{1}{\left( \int_0^{+\infty} e^{-2r/a_0} r^2 dr \int_0^{+\pi} \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \right)^{1/2}} = \pm \frac{1}{\left( \frac{a_0^3}{4} \cdot 2 \cdot 2\pi \right)^{1/2}} = \pm \frac{1}{(a_0^3 \pi)^{1/2}} \end{aligned}$$

Per risolvere l'integrale sopra, in  $r$ , si fa uso dell'integrale notevole:

$$\int_0^{+\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad \text{con: } x = r \quad n = 2 \quad a = 2/a_0$$

La funzione d'onda normalizzata risulta:

$$\varphi(r) = N\psi(r) = + \frac{1}{a_0^{3/2} \pi^{1/2}} e^{-r/a_0}$$



## La dinamica dei sistemi microscopici [51]

d.  $\psi(r) = r e^{-r/2a_0}$  nello spazio tridimensionale  $\mathbb{R}^3$

la costante di normalizzazione risulta:

$$\begin{aligned}
 N &= \pm \frac{1}{\left( \int_0^{+\infty} \int_0^{+\pi} \int_0^{2\pi} \psi^*(r, \theta, \phi) \psi(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi \, dr \right)^{1/2}} \\
 &= \pm \frac{1}{\left( \int_0^{+\infty} \int_0^{+\pi} \int_0^{2\pi} r^2 e^{-r/a_0} r^2 \sin \theta \, d\theta \, d\phi \, dr \right)^{1/2}} \\
 &= \pm \frac{1}{\left( \int_0^{+\infty} r^2 e^{-r/a_0} r^2 \, dr \int_0^{+\pi} \sin \theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \right)^{1/2}} = \pm \frac{1}{\left( 4! a_0^5 \cdot 2 \cdot 2\pi \right)^{1/2}}
 \end{aligned}$$

Per risolvere l'integrale sopra, in  $r$ , si fa uso dell'integrale notevole:

$$\int_0^{+\infty} x^n e^{-ax} \, dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad \text{con: } x = r \quad n = 4 \quad a = 1/a_0$$

La funzione d'onda normalizzata risulta:

$$\varphi(r) = N\psi(r) = + \frac{1}{\sqrt{96} a_0^{5/2} \pi^{1/2}} r e^{-r/2a_0}$$

