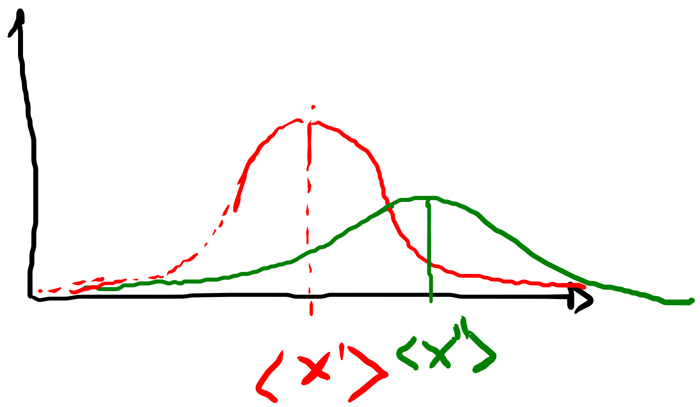
La normalizzazione di una f. onda $\psi(x,t)$ è conservata dall'eq. di Schrödinger



$\psi(x, t') \longrightarrow \psi(x, t'')$

$$\boxed{\frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi \, dx = 0}$$

$$\frac{d}{dt}\int |\psi(x,t)|^2 dx = \int \frac{\partial}{\partial t}|\psi(x,t)|^2 dx$$

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}|\psi|^2} = \frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) = \psi^*\frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{\partial \psi^*}{\partial t}\psi \rightarrow$$

Eq di Schrodinger :
$$\begin{cases} \dfrac{\partial \psi}{\partial t} = \dfrac{i\hbar}{2m}\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}\psi - \dfrac{i}{\hbar}V\psi \\ \dfrac{\partial \psi^*}{\partial t} = -\dfrac{i\hbar}{2m}\dfrac{\partial^2}{\partial x^2}\psi^* + \dfrac{i}{\hbar}V\psi^* \end{cases}$$

$$= \frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi^*\psi \pm \cancel{(\text{termini contenenti } V)}\right)$$

$$= \boxed{\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*\frac{\partial}{\partial x}\psi - \frac{\partial \psi^*}{\partial x}\psi\right)\right]} \longrightarrow$$

infatti:
$$\frac{i\hbar}{2m}\left(\cancel{\frac{\partial \psi^*}{\partial x}\frac{\partial \psi}{\partial x}} + \psi^*\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi - \frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi^*\psi - \cancel{\frac{\partial \psi^*}{\partial x}\frac{\partial \psi}{\partial x}}\right)$$

$$\frac{d}{dt}\int_{-\infty}^{+\infty}|\psi(x,t)|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty}\left(\frac{\partial}{\partial x}\frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*\frac{\partial}{\partial x}\psi - \frac{\partial}{\partial x}\psi^*\psi\right)\right)dx = \frac{i\hbar}{2m}\left(\psi^*\frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi^*}{\partial x}\psi\right)\Bigg|_{-\infty}^{+\infty} = 0$$

$\psi(\pm\infty,t)$ e $\psi^*(\pm\infty,t)$ devono essere 0, altrimenti $|\psi|^2$ non sarebbe integrabile

II dimostrazione (braket)

$$\frac{d}{dt}|\psi|^2 = 0 = \frac{d}{dt}\langle\psi|\psi\rangle$$

Eq. di Schrödinger

$$i\hbar\,|\dot\psi\rangle = H|\psi\rangle \qquad (1)$$

$$-i\hbar\,\langle\dot\psi| = \langle\psi|H \qquad (2)$$

$$= \langle\dot\psi|\psi\rangle + \langle\psi|\dot\psi\rangle$$

$$= \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{-i\hbar} + \frac{\langle\psi|H|\psi\rangle}{i\hbar} = 0$$

(2) (1)

$$m\frac{d}{dt}\langle x\rangle = m\langle v\rangle = \langle p\rangle = \int \underbrace{\psi^*}\underbrace{\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)}_{=p}\underbrace{\psi}\,dx$$

Come evolve nel tempo $\langle A\rangle$?

$$i\hbar|\dot\psi\rangle = H|\psi\rangle \quad *$$

$$-i\hbar\langle\dot\psi| = \langle\psi|H \quad **$$

!! ci limitiamo al caso $\boxed{\frac{\partial A}{\partial t} = 0}$

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \frac{d}{dt}\langle\overbrace{\psi|}^{\mathrm{I}}A\overbrace{|\psi}^{\mathrm{II}}\rangle = \langle\dot\psi|A|\psi\rangle + \langle\psi|A|\dot\psi\rangle \overset{*}{\underset{**}{=}} -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi|HA|\psi\rangle + \frac{1}{i\hbar}\langle\psi|AH|\psi\rangle$$

$$= -\frac{1}{i\hbar}\langle\psi|HA-AH|\psi\rangle$$

$$= \frac{i}{\hbar}\langle[H,A]\rangle$$

Se un operatore commuta con H $\Rightarrow$ il suo valore di aspettazione è costante

Se $A = p$

$$[H, p] = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x), -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right] = \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}, -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right]}_{=0} + \left[V(x), -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right]$$

$$\boxed{[H, p] f(x)} = \left[V(x), -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right] f(x)$$

$$= V(x) \cdot -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} f(x) - \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\left(V(x) f(x)\right)\right)$$

$$= -i\hbar\left(V(x)\cancel{\frac{\partial}{\partial x} f(x)} - \frac{\partial}{\partial x}\left(V(x)\right) f(x) - V(x)\cancel{\frac{\partial}{\partial x} f(x)}\right)$$

$$= \boxed{i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\left(V(x)\right) \cdot f(x)}$$

$$\boxed{\frac{d}{dt}\langle p\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle[H, p]\rangle = \left\langle -\frac{\partial}{\partial x} V(x)\right\rangle}$$

Teorema di Ehrenfest

$\hookrightarrow \approx F = ma$

Esempio ~~[illegible]~~

$U(x) = \frac{1}{2} k x^2$

$F = -\frac{\partial}{\partial x} U_x = -kx$

$$\frac{d\langle A\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\langle [H, A]\rangle \rightarrow \text{se } A = x$$

$$\frac{d\langle x\rangle}{dt}$$

$$[H, x] = \left[\frac{p^2}{2m} + V, x\right] = \left[\frac{p^2}{2m}, x\right] + \underbrace{[V, x]}_{V(x)\cdot x - x\cdot V_x = 0}$$

$$= \frac{1}{2m}[p^2, x] = \frac{1}{2m}[p\cdot p, x]$$

$$= \frac{1}{2m}\left(p[p, x] + [p, x]p\right)$$

$$[p, x] = -i\hbar$$

$$= \frac{1}{2m}\left(p\left(-i\hbar - i\hbar\right)\right) = -\frac{i\hbar}{m}p$$

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$$

infatti:

$$= ABC - CAB \pm ACB$$

$$= A(BC - CB) + (AC - CA)B$$

$$= A[B, C] + [A, C]B$$

$$\frac{d}{dt}\langle x\rangle = \frac{i}{\hbar}\langle \quad \rangle = \left\langle \frac{p}{m}\right\rangle$$

$$\boxed{m\frac{d\langle x\rangle}{dt} = \langle p\rangle}$$

Consideriamo il caso in cui il potenziale è costante nel tempo $V = V(x)$

$U(x) = \frac{1}{2} k x^2$

La f. onda la esprimo come $\boxed{\Psi(x,t) = \psi(x) \cdot \varphi(t)}$

separazione delle variabili x e t

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

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

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

Divido per $\psi \cdot \varphi$

$$\boxed{i\hbar \frac{1}{\varphi}\frac{d}{dt}\varphi(t)} = \boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x) + V(x)} \iff \boxed{\begin{array}{l} i\hbar \frac{1}{\varphi}\frac{d}{dt}\varphi = E \\ -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{\psi}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi + V = E \end{array}}$$

$$\frac{d}{dt}\varphi = -\frac{i}{\hbar} E \varphi \longrightarrow \varphi(t) = e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi + V\psi = E\psi \longrightarrow \boxed{H\psi(x) = E\psi(x)}$$

Eq di Schrödinger
<u>non</u> dipendente dal tempo

E saranno gli autovalori dell'operatore H

(1) !! $\Psi = \psi(x)\varphi(t)$ sono <u>STATI STAZIONARI</u>

Infatti: $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi = |\psi(x)|^2$ $\qquad \Psi = \psi(x)\, e^{-i\frac{Et}{\hbar}}$

$\Rightarrow$ la probabilità $|\Psi|^2$ è costante nel tempo

(2) !!! Una combinazione lineare di stati stazionari, in generale <u>non</u> è stazionaria

$$\chi = \Psi_1 + \Psi_2 = \psi_1 e^{-i\frac{E_1 t}{\hbar}} + \psi_2 e^{-i\frac{E_2 t}{\hbar}}$$

!! Ψ sono stati di energia definita.

Infatti:

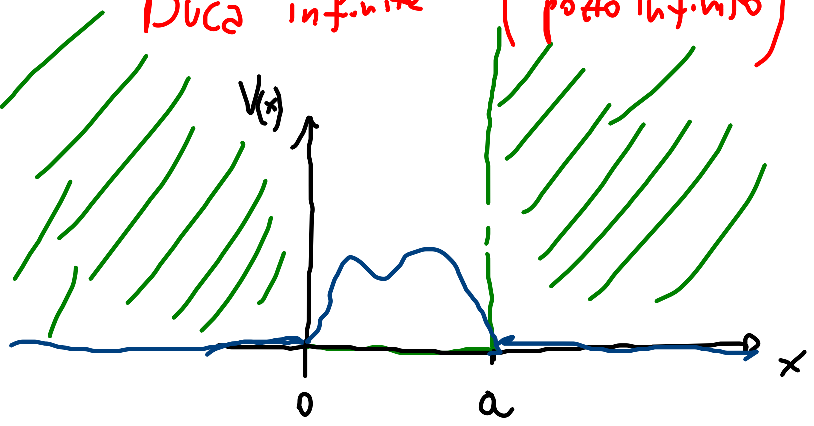
$$\sigma_H^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2$$

$$\langle H^2 \rangle = \langle \Psi | H^2 | \Psi \rangle = \langle \Psi | H \, H | \Psi \rangle = \langle H \Psi | H \Psi \rangle = E^2 \langle \Psi | \Psi \rangle \overset{!}{=} E^2$$

$$\langle H \rangle^2 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle^2 = \left(E \langle \Psi | \Psi \rangle \right)^2 = E^2$$

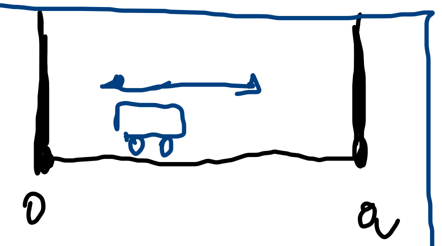
$$\sigma_H^2 = 0$$

Buca infinita (pozzo infinito)



$\psi(x)$

$$V(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq a \\ \infty & \text{altrove} \end{cases}$$



Attenzione: fuori da $0 \leq x \leq a$, devo imporre $|\psi|^2 = 0$, $\psi(x) = 0$

$$H\psi(x) = E\,\psi(x) \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = E\,\psi(x)$$

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

def $\quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar}}$

$$\boxed{\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = -k^2\psi}$$

$\sim$ è l'eq di un'oscillatore armonico classico

Le soluzioni sono del tipo: $\quad \psi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx)$

$\psi(0) = \psi(a) = 0$ per continuità

$$\psi(x) = A\sin(kx) + B\cos(kx)$$

* $\psi(0) = A\sin(0) + B\cos 0 = B \Rightarrow B = 0$

$\Downarrow$

$$\psi(x) = A\sin(kx)$$

* $\psi(a) = 0 \qquad \psi(a) = A\underbrace{\sin(ka)}_{} = 0$ se $\boxed{k_a = n\pi}$ $\qquad \boxed{k_n = n\frac{\pi}{a}}$ $\qquad n = 1, 2, \dots, n$

$$H\psi_n = E_n\psi_n \qquad \boxed{E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2}} \Rightarrow$$ l'energia della particella può avere solo alcuni valori discreti

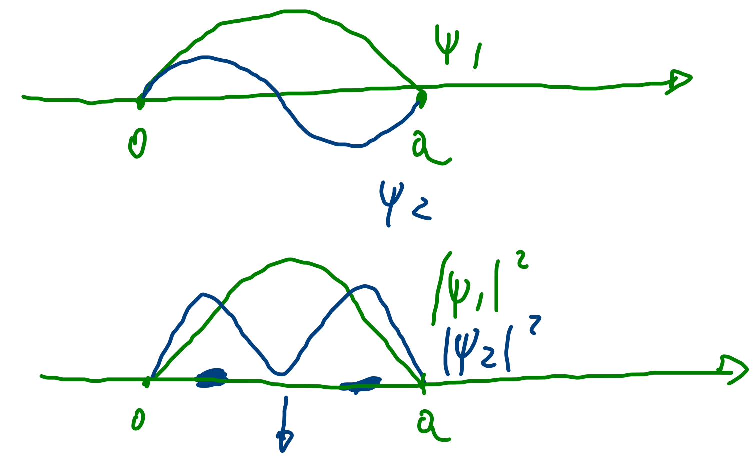
$$\psi_n(x) = A\sin(k_n x)$$

$$\sin^2\alpha = \frac{1-\cos 2\alpha}{2}$$

* $\psi_n(x)$ devono essere normalizzate : $1 = \int_0^a |\psi(x)|^2 dx = \int_0^a |A|^2 \sin^2(kx)\,dx = |A|^2 \int_0^a \sin^2(kx)\,dx = |A|^2 \frac{a}{2} \Rightarrow |A|^2 = \frac{2}{a}$

Ho quindi:

$$\boxed{\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\, \sin\left(\frac{n\pi}{a}\, x\right)}$$



Se ho la particella in ψ_2 — 0 prob che stia in $\frac{a}{2}$

Caso classico

- E varia con continuità
  $0 \leq E$
- Per ogni E, posso trovare la particella in qualunque x

Caso quantistico

- E assume solo valori discreti
- A seconda dello stato n ho $P_n(x) = |\psi_n|^2$
- Non può essere $E_n = 0$
  Zero Point Energy $\neq 0$

Principio di indeterminazione

Se $E = 0$, $p = 0$

$$\Delta x \, \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

Ma Δx non può divergere, perché la particella è costretta in $0 \leq x \leq a$

$$\{\psi_n(x)\} = \left\{\sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)\right\}$$

è un set ortonormale completo (Teorema di Dirichlet (non lo facciamo))

Sono ortogonali:

$$\int \psi_m^* \psi_n \, dx = \frac{2}{a}\int_0^a \sin\frac{m\pi x}{a}\sin\frac{n\pi x}{a}\,dx$$

$$= \frac{2}{a}\frac{1}{2}\int_0^a \left[\cos\left(\frac{m-n}{a}\pi x\right) - \cos\left(\frac{m+n}{a}\pi x\right)\right]dx$$

$$= \left[\frac{1}{(m-n)\pi}\sin\frac{m-n}{a}\pi x - \frac{1}{(m+n)\pi}\sin\frac{m+n}{a}\pi x\right]_0^a$$

$$= 0 \quad \text{se } m \neq n$$

$$\cos(\alpha \pm \beta) = \cos\alpha\cos\beta \mp \sin\alpha\sin\beta$$

$$\cos(\alpha-\beta) - \cos(\alpha+\beta) = \cancel{\cos\alpha\cos\beta} - \cancel{\cos\alpha\cos\beta} + \sin\alpha\sin\beta + \sin\alpha\sin\beta$$

$$\cos(\alpha-\beta) - \cos(\alpha+\beta) = 2\sin\alpha\sin\beta$$

$$\alpha = \frac{m\pi x}{a} \qquad \beta = \frac{n\pi x}{a}$$

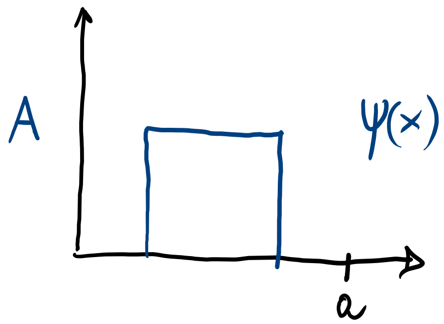
Invece se $m = n$ $\int |\psi_n|^2 = 1$

$$\Rightarrow \langle \psi_m | \psi_n \rangle = \delta_{m,n} \quad \begin{cases} = 0 & \text{se } n \neq m \\ = 1 & \text{se } n = m \end{cases}$$

Esercizio

Considero la particella in una buca infinita nello f. o. :

$$\psi(x) = \begin{cases} A & \text{per } \frac{a}{4} \le x \le \frac{3}{4}a \\ 0 & \text{altrove} \end{cases}$$



1. Normalizzazione :

$$\int_{a/4}^{3/4\,a} |A|^2\, dx = |A|^2 \frac{a}{2} = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

2. Probabilità di ottenere E_1 se misuro l'energia?

Sarà $P_1 = |C_1|^2$ con

$$C_1 = \int \varphi_1^* \, \psi \, dx = \sqrt{\frac{2}{a}} \sqrt{\frac{2}{a}} \int_{a/4}^{3/4\,a} \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right) dx$$

$$= \frac{2}{a} \left[- \frac{a}{\pi} \cos \frac{\pi x}{a} \right]_{a/4}^{3/4\,a} =$$

$$= -\frac{2}{\pi} \left(\cos \frac{3}{4}\pi - \cos \frac{\pi}{4} \right) = -\frac{2}{\pi} \left(-\frac{\sqrt{2}}{2} - \frac{\sqrt{2}}{2} \right)$$

$$= \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \approx 0.9$$

$$P_1 = C_1^2 = 0.81$$

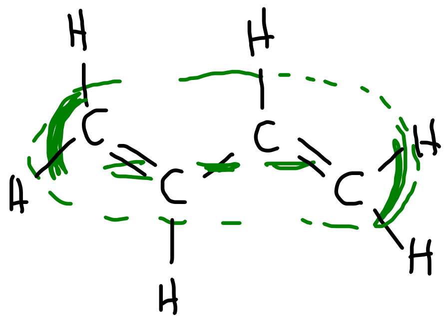
3. Prob di ottenere E_2 ?

$$c_2 = \sqrt{\frac{2}{\ell}}\sqrt{\frac{2}{\ell}} \int \sin\left(\frac{2\pi}{a}x\right) dx = \frac{2}{a}\left(-\frac{\ell}{2\pi}\underbrace{\cos\frac{2\pi x}{\ell}}_{\cos\frac{3}{2}\pi - \cos\frac{\pi}{2} = 0}\right)_{\ell/4}^{3/4\,\ell}$$

4.

$\psi(x,t)$? $\rightarrow$ APP

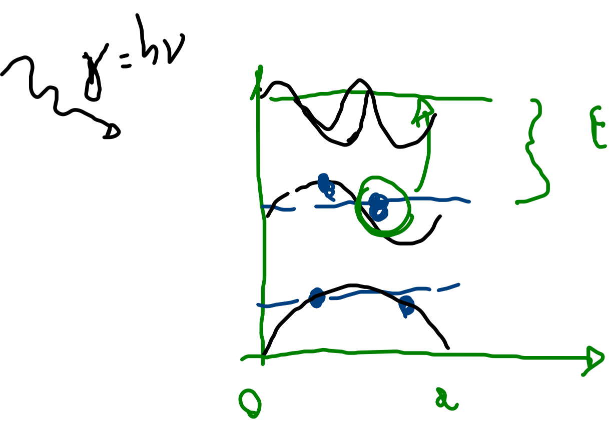
BUTADIENE



4 e^- più esterni dei carboni sono condivisi in funzioni d'onda che occupano "orbitali" su tutta la molecola

In prima approssimazione posso descrivere i 4 e^- come confinati in un pozzo di larghezza

$$a = \begin{cases} 2\times\ C=C & = 2\cdot 1.35\,\mathring{A} \\ 1\times\ C-C & = 1\cdot 1.55\,\mathring{A} \\ 2\times \text{ raggio covalente di } C & = 2\cdot 0.77\,\mathring{A} \end{cases} \Rightarrow a = 5.78\,\mathring{A}$$



$E_3 - E_2 = h\nu$

$$\boxed{\begin{array}{l} E_3 - E_2 \text{ sperimentale} = 5.71\,eV \\ E_3 - E_2 \text{ calcolato con buca} = 5.63\,eV \end{array}}$$

1) L'energia ha valori $E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2 m a^2}$

NOTA: $n = 1, 2, \dots, \infty$
numero quantico

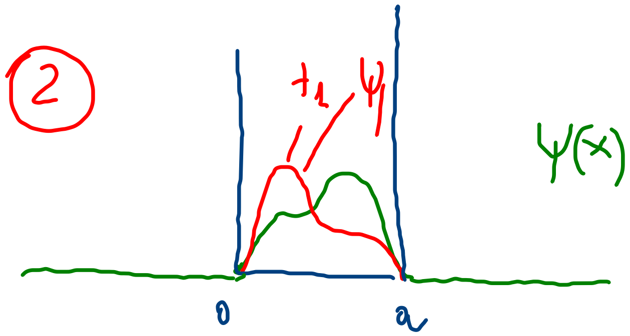
non c'è degenerazione dei livelli energetici

$\rightarrow$ Una misura dell'osservabile H identifica univocamente lo stato

$\Rightarrow$ H costituisce il CSCO per questo sistema

un'osservazione di H costituisce un' OSSERVAZIONE MASSIMA del sistema

2)



$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x) \qquad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$$

$$\psi(x,t) = \sum c_n \psi_n(x) e^{-i \frac{E_n t}{\hbar}}$$

ad un certo tempo t_1

$$\psi(x,t_1) = \sum c_n \psi_n(x) e^{-i\frac{E_n t_1}{\hbar}}$$

$$\psi_1(x) = \sum \bar{c}_n \psi_n(x) \qquad \bar{c}_n = c_n e^{-i\frac{E_n t_1}{\hbar}}$$

③ Localizzazione della particella conseguente a misurazione della posizione