

## Capitolo 2

# Le basi della Meccanica ondulatoria

### 2.1 Ipotesi di de Broglie



Figura 2.1: *Louis-Victor Pierre Raymond, Duc de Broglie (1892 - 1987)*

Il successo del modello di Bohr per l'idrogeno, presto generalizzato ad altri tipi di atomo e complicato considerando orbite ellittiche e altri dettagli, se da un punto di vista dell'accordo con l'esperimento era più che soddisfacente, introduceva però delle ipotesi *ad hoc* che lasciavano insoddisfatto il fisico teorico. Occorreva un principio che unificasse tutte le osservazioni e le ipotesi fin qui fatte, in special modo che affrontasse criticamente il problema emergente della dualità onda-corpuscolo della luce e le arbitrarie regole di quantizzazione.

Fondamentale in questo senso fu l'apporto di de Broglie. Egli propose che, per analogia con la radiazione elettromagnetica che assume talvolta il comportamento di un'onda e talvolta quello di un corpuscolo (fotone), anche la materia (per es. gli elettroni) possedesse un comportamento

simile, talvolta presentandosi come corpuscolo e talaltra come onda.

Concretamente, la proposta dice che a una particella di energia  $E$  può essere associata un'onda di frequenza  $\nu$  ad essa legata dalla relazione di Planck

$$E = h\nu = \hbar\omega$$

(in seguito troveremo spesso conveniente introdurre la quantità  $\omega = 2\pi\nu$ , il numero di cicli o *frequenza angolare*, al posto della frequenza). Come proposto da Einstein per i fotoni, anche per le particelle assumeremo una relazione tra impulso e lunghezza d'onda

$$p = |\mathbf{p}| = \frac{h}{\lambda} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda}$$

Spesso si introduce un altro vettore, il cosiddetto *vettore d'onda*

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

che ha come direzione la direzione di propagazione dell'onda, e modulo  $k = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ , in modo da poter rappresentare un'onda piana come

$$e^{\pm i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}-\omega t)} = e^{\pm \frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{x}-Et)}$$

e scrivere

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \frac{\mathbf{k}}{k}$$

Per i fotoni, che non hanno massa a riposo e che viaggiano alla velocità della luce, la relazione tra energia e impulso è  $E = pc$  da cui si deduce la relazione ben nota tra frequenza e lunghezza d'onda

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \Longrightarrow \quad \omega = c|\mathbf{k}|$$

Ovviamente quest'ultima non è più vera per le particelle massive, come gli elettroni. La corretta relazione è ora

$$\nu = \frac{E}{\lambda p}$$

in cui le espressioni per l'energia e l'impulso dipendono dalla forma specifica dell'hamiltoniana del sistema. Per particelle libere non relativistiche, per esempio

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

e quindi

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m} \tag{2.1}$$

L'ipotesi di De Broglie fu presto confermata da un celebre esperimento realizzato da **Davisson e Germer** (1927) che mandarono un fascio di elettroni su un bersaglio

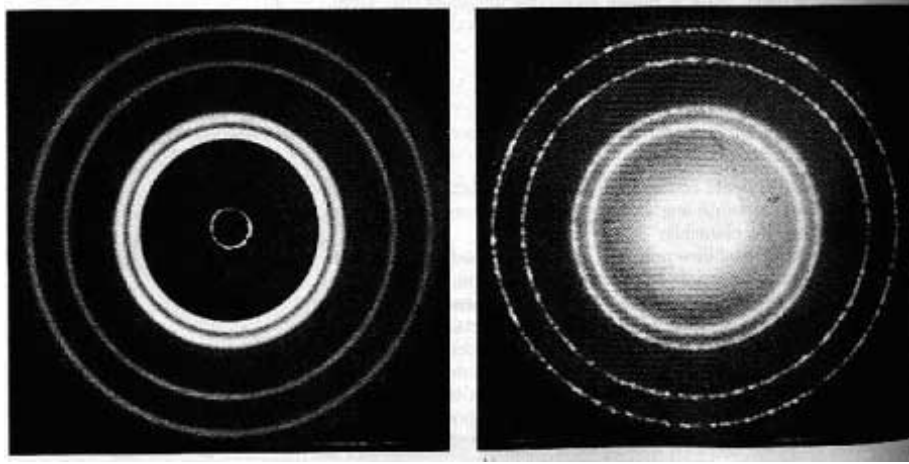


Figura 2.2: *Figure di diffrazione di Davisson e Germer: a sinistra con raggi X, a destra con elettroni.*

di nichel cristallino, similmente a quanto si faceva da tempo con i raggi X, osservando le figure di diffrazione tipiche di un'onda che attraversa una struttura reticolare. Almeno in questo caso, si dava evidenza di un comportamento ondulatorio dell'elettrone. Nel 1947 Fermi e Marshall ripeterono un simile esperimento coi neutroni.

L'interpretazione dell'elettrone come onda serve anche a giustificare l'ipotesi di quantizzazione del momento angolare nell'atomo di Bohr. Infatti l'onda elettronica che percorre l'orbita circolare di raggio  $r$  e quindi di circonferenza  $2\pi r$  deve avere lungo questo percorso esattamente un numero intero di lunghezze d'onda, altrimenti si distruggerebbe per autointerferenza. La richiesta

$$2\pi r = n\lambda$$

tenendo conto che  $\lambda = 2\pi\hbar/p$  fornisce, per il modulo del momento angolare  $l = pr$

$$l = n\hbar$$

cioè la quantizzazione proposta da Bohr.

## 2.2 Discussione critica dell'esperienza della doppia fenditura

Per capire meglio il significato delle onde associate a luce e materia, cioè a ogni particella fisica, occorre riconsiderare criticamente l'esperienza della doppia fenditura di Young, che, a partire dagli anni '60 del XX secolo, è stata ripetuta anche su elettroni (tra cui l'esperimento di Merli, Missiroli e Pozzi a Bologna nel 1974), su neutroni, su interi atomi e perfino su molecole complesse, confermando che gli stessi fenomeni ondulatori della luce si manifestano anche per particelle<sup>1</sup> massive. Per fissare le idee parleremo in quanto segue di luce e fotoni, sottintendendo però che possono essere sostituiti nell'esperimento da fasci di particelle, per esempio elettroni, mostrando gli stessi fenomeni.

Da una sorgente posta a sufficiente distanza si faccia pervenire della luce su uno schermo in cui sono praticate due piccole fenditure circolari. Dietro lo schermo a una certa distanza si ponga una lastra fotografica, o un rivelatore di tipo elettronico (per esempio un fotomoltiplicatore) che possa rilevare la radiazione incidente e misurarne l'intensità (vedi fig.2.3).

I risultati ottenibili con questo esperimento possono essere schematizzati come segue:

1. Chiudendo una delle due fenditure si osserva dall'altra una singola figura di diffrazione con un grande spot al centro, corrispondente alle ipotetiche traiettorie classiche rettilinee, contornata da una regione di diffrazione; la stessa cosa si osserva aprendo solo l'altra fenditura.
2. Se però entrambe le fenditure sono aperte, non si osserva sul rivelatore una intensità di radiazione pari alla somma delle due intensità misurate per le singole fenditure, ma una figura di massimi e minimi complicati tipica di una frangia di interferenza (Young 1801).
3. Oggi siamo in grado di riprodurre questo esperimento con tecniche molto più sofisticate in grado di emettere verso l'apparato un solo fotone alla volta. Inoltre i moderni rivelatori sono in grado di rivelare l'impatto di un singolo fotone con molta precisione anche per quanto ne riguarda la localizzazione. Aspettando un tempo sufficiente tra l'emissione di un fotone e il successivo tale da assicurare che non esiste alcuna interazione col precedente, si osserva che, dopo

---

<sup>1</sup>Nel seguito indicheremo con la parola *particella* un sistema quantistico. Esso può manifestarsi come *onda* quando ne si enfatizza l'aspetto ondulatorio, oppure come *corpuscolo* quando ne si sottolinea il comportamento quale "punto materiale".

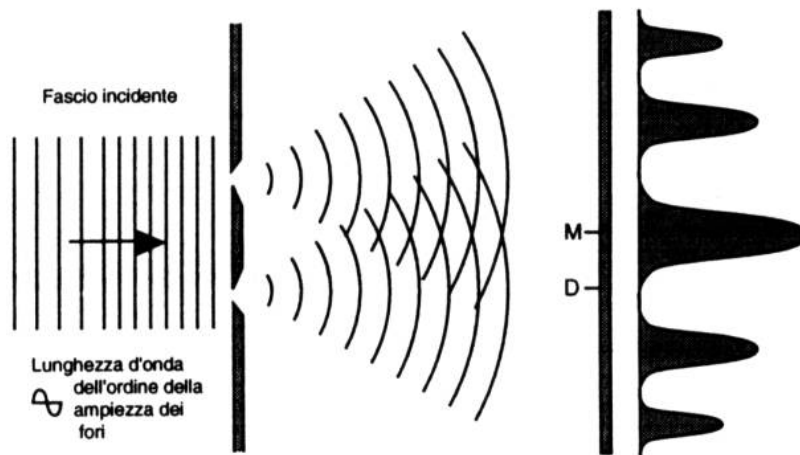


Figura 2.3: *Esperimento della doppia fenditura*

aver lanciato verso l'apparato un gran numero di fotoni, viene a ricostruirsi la figura di interferenza.

4. Il singolo fotone non lascia sul rivelatore una frangia d'interferenza debolissima, bensì una traccia quasi puntiforme ben localizzata e la frangia d'interferenza si forma come somma di tantissimi puntini lasciati dagli impatti dei singoli fotoni.
5. Gli stessi risultati si osservano con altri tipi di particelle (per esempio elettroni, ecc...).

Le possibili interpretazioni di questo esperimento sono cruciali per comprendere la natura dei sistemi quantistici e procedere con l'elaborazione di una teoria che li possa descrivere in modo adeguato.

- L'esperienza di diffrazione di Davisson e Germer ha come risultato sperimentale delle figure ad anelli concentrici che sono facilmente spiegabili con un comportamento ondulatorio della particella. Tuttavia si potrebbe obiettare che per qualche ragione non nota le particelle, interagendo con gli atomi del bordo della fenditura, vengono vincolate a percorrere solo certe traiettorie e non altre. Ciò potrebbe spiegare l'esperimento di Davisson e Germer e anche l'osservazione sperimentale 1 qui sopra nell'ambito di una ipotesi corpuscolare. Ma

la osservazione 2 dissipa ogni dubbio: una ipotesi corpuscolare porterebbe ad una intensità misurata somma delle due intensità ottenute aprendo alternativamente solo la prima o la seconda fenditura. La figura di interferenza si può giustificare solo nell'ambito di una ipotesi ondulatoria.

- Si potrebbe a questo punto pensare che il fenomeno ondulatorio sia di natura statistica o collettiva. Quando molte particelle dello stesso tipo si trovano insieme, interagiscono l'una con l'altra e in qualche modo determinano un comportamento che, mediato sui grandi numeri, appare come ondulatorio. Ciò però può essere facilmente smentito grazie all'osservazione 3. Anche la singola particella segue una traiettoria dettata dal moto ondulatorio, perfino quando è emessa in condizione di non interagire con le altre: la natura ondulatoria è una caratteristica della singola particella.
- A questo punto si potrebbe fare l'ipotesi che le particelle siano da identificarsi con le loro onde di De Broglie, cioè che siano costituite da onde di materia - energia che si propagano secondo qualche opportuna equazione delle onde. Se così fosse, nella parte 4 dell'esperimento le particelle si "spappolerebbero" ognuna in un'onda di intensità piccolissima e la frangia di interferenza si produrrebbe come somma delle tante piccole onde ricevute dal rivelatore, corrispondenti ognuna a una particella che da sola disegna una debolissima frangia, poi ribadita dalla successiva e così via fino a diventare visibile per somma di "annerimenti". Ciò che si osserva è invece, per ogni singola particella, l'annerimento localizzato di una singola macchiolina e il disegno della frangia si forma come somma di tantissimi puntini (fig.2.4). Ciò contraddice l'ipotesi dell'onda materiale.
- Non resta che l'ipotesi che l'onda associata a una particella abbia un significato di tipo *probabilistico*, ovverosia che essa determini la probabilità di trovare la particella in punti diversi dello spazio. In effetti sul moto della particella tra la sua emissione e l'impatto sulla lastra non effettuiamo alcuna misura di posizione e l'onda ci dirà dove è più o meno probabile che la particella si trovi. Solo nel momento dell'impatto si determina la posizione della particella, che risulta essere una a caso (pesato dalle probabilità date dall'onda) delle possibili posizioni della particella. Particelle successive non interagenti si comportano quindi come tiri di dadi successivi e non correlati e giustamente per la legge dei grandi numeri dopo che molte particelle hanno impattato, tutti gli eventi compatibili con la probabilità data sono rappresentati e danno quindi una buona

rappresentazione dell'onda stessa (della sua frangia di interferenza, per essere più precisi) composta da innumerevoli singoli impatti puntiformi.

Perciò adotteremo questa interpretazione probabilistica, avanzata da Max Born, delle onde di de Broglie per i microsistemi, essendo l'unica che sopravvive a tutte le critiche provenienti dall'esperimento delle due fenditure. In altre parole una particella quantistica è un "ente" non meglio definito che si manifesta nello spazio-tempo localizzandosi, quando effettuiamo una misura di posizione, come corpuscolo in un punto dello spazio non determinato con una probabilità il cui valore è appunto legato alla forma dell'onda ad esso associata. L'evoluzione temporale, quella che classicamente sarebbe la legge del moto, è ora sostituita da una equazione delle onde che governa come varia nel tempo la probabilità di trovare la particella in un dato punto.

Che la misura trovi effettivamente la particella in quel punto o altrove è un processo probabilistico e non deterministico nel senso abituale di questo termine. Detto altrimenti, possiamo pensare che una particella non abbia una definita traiettoria, ma possa seguire una infinità di diverse traiettorie, ognuna delle quali con un proprio "peso" probabilistico e la traiettoria seguita effettivamente sarà conosciuta solo dopo un processo di misura, cioè una detezione in un apparato sperimentale macroscopico.

Questa interpretazione della meccanica quantistica come "teoria delle misure" viene ulteriormente corroborata da un'altra raffinazione dell'esperimento della doppia fenditura. Poiché il fotone, per poter creare la frangia di interferenza, sembra dover passare da entrambe le fenditure, potremmo immaginare di "fregarlo" mettendo un opportuno apparato subito dietro una delle due fenditure che lanci un segnale se il fotone è passato di lì. Se vediamo il segnale, il fotone sarà passato per la fenditura monitorata, altrimenti sarà passato dall'altra. Ma

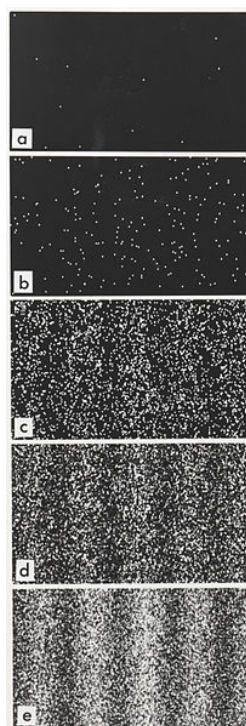


Figura 2.4: *Gli elettroni arrivano sul rivelatore come corpuscoli: (a) dopo 10 elettroni; (b) dopo 200; (c) dopo 6000; (d) dopo 40000; (e) dopo 160000 (da Tanamura et. al., 1989)*

nel momento stesso in cui montiamo tale apparato, l'esperimento dà un risultato tutto diverso: la frangia di interferenza è sparita! Dunque la nostra misura modifica lo stato del fotone.

Tra l'altro, il fatto che la particella sia rilevabile solo attraverso una interazione con un macroapparato ci dice che una teoria quantistica corretta deve per forza contenere al suo interno anche le leggi classiche. Questa richiesta costituisce in pratica il *principio di corrispondenza* di Bohr.

## 2.3 La funzione d'onda

Al concetto classico di traiettoria sostituiamo perciò quello quantistico di *stato variabile nel tempo*. Le onde di De Broglie di una particella saranno pertanto descritte in generale da una **funzione d'onda**  $\psi(\mathbf{x}, t) \in \mathbb{C}$ .

- Dalla funzione d'onda dovremo poter estrarre tutte le informazioni fisiche misurabili sul sistema nello stato che essa rappresenta, ovvero tutte le **osservabili**. Essa, come visto con l'esperienza della doppia fenditura, deve poter descrivere un singolo sistema quantistico e non solo un insieme statistico di tali sistemi.
- Il modulo quadrato di tale funzione sarà proporzionale alla **densità di probabilità**  $\mathcal{P} \propto |\psi|^2$  di trovare il corpuscolo associato al sistema in un punto  $\mathbf{x}$  dello spazio al tempo  $t$ , ovvero

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}, t) d^3x \propto |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x$$

rappresenterà la probabilità che la particella si trovi in un cubetto  $d^3x = dx_1 dx_2 dx_3$  centrato sul punto identificato dal vettore  $\mathbf{x}$ .

- Poiché la probabilità totale deve sommare a 1

$$\int_{\mathbb{R}^3} \mathcal{P}(\mathbf{x}, t) d^3x = 1$$

se la nostra funzione d'onda è *a quadrato sommabile*, cioè tale che

$$\int_{\mathbb{R}^3} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x = C < \infty$$

potremo definire una funzione d'onda *normalizzata*

$$\check{\psi}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{C}} \psi(\mathbf{x}, t)$$



per la quale

$$\mathcal{P}(\mathbf{x}, t) = |\check{\psi}(\mathbf{x}, t)|^2$$

possa essere direttamente interpretata come densità di probabilità di posizione. Alla funzione  $\check{\psi}$  sarà allora dato il nome di *ampiezza di probabilità* di posizione e al numero  $C$ , che rappresenta la costante di proporzionalità tra  $|\psi|^2$  e  $\mathcal{P}$ , quello di *costante di normalizzazione* della funzione d'onda.

- La funzione d'onda così definita deve avere alcune proprietà caratterizzanti:
  1.  $\psi$  è definita a meno di un fattore di modulo 1, cioè di una fase  $e^{i\alpha}$  (con  $\alpha$  costante reale arbitraria) poiché tale fattore non altera il valore della densità di probabilità  $|\check{\psi}|^2$  che è l'unica ad avere significato fisico.
  2.  $|\psi|^2$  prenderà valori maggiori dove si ha maggior probabilità di localizzare il sistema e valori minori dove è improbabile trovarlo; tenderà a zero dove il sistema non può stare e dovrà annullarsi identicamente in tutte quelle regioni di spazio dove, per una qualunque ragione fisica, è proibita l'esistenza del sistema;
  3.  $\psi$  potrà in generale essere una funzione complessa, ma dovrà essere continua, perché non ha senso parlare di una probabilità destra e sinistra in un punto;
  4. inoltre  $\psi$  dovrà essere una funzione a un sol valore (monodroma), in quanto non avrebbe senso attribuire a uno stesso punto due diverse probabilità di trovarvi il sistema;
  5.  $|\psi|^2$  dovrà essere una funzione ovunque limitata  $|\psi|^2 < M < \infty$ , altrimenti non potrebbe essere normalizzata per assumere il ruolo di densità di probabilità;
  6. la sua evoluzione temporale deve essere governata da una opportuna equazione differenziale, e perciò si richiede che  $\psi$  sia derivabile sia rispetto alle  $\mathbf{x}$  che rispetto a  $t$ .

## 2.4 Principio di sovrapposizione

Un altro principio fondamentale della meccanica quantistica è il **principio di sovrapposizione**:

1. funzioni d'onda che differiscono solo per la normalizzazione (cioè per una arbitraria costante moltiplicativa) descrivono lo stesso sistema fisico;

2. se un sistema fisico può stare sia in uno stato descritto da  $\psi_1$  che in uno descritto da  $\psi_2$ , allora può stare anche in qualunque stato descritto da una combinazione lineare delle due

$$\psi = \alpha\psi_1 + \beta\psi_2$$

con  $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$  arbitrari.

Tale principio, noto come **principio di sovrapposizione** significa, in termini matematici, che l'insieme di tutte le funzioni d'onda di un sistema quantistico è uno *spazio vettoriale lineare* su  $\mathbb{C}$ .

Supponiamo che  $\psi_1$  sia uno stato di definito impulso  $p_1$  e  $\psi_2$  di definito impulso  $p_2$ . Sia  $N = |\alpha|^2 + |\beta|^2$  la normalizzazione di  $\psi$  (assunte  $\psi_{1,2}$  già normalizzate). Allora lo stato  $\psi$  avrà un impulso che potrà assumere sia il valore  $p_1$  (con probabilità  $|\alpha|^2/N$ ) o  $p_2$  (con probabilità  $|\beta|^2/N$ ). Dunque il principio di sovrapposizione ha come implicazione che possono esistere stati in cui certe quantità fisiche non hanno un valore ben definito, ma un intero spettro di possibili valori tra cui il sistema può scegliere con una certa probabilità.

## 2.5 Onda piana e particella libera

Classicamente una particella libera di massa  $m$  presenta un ben definito impulso  $p = mv$  che si conserva lungo tutto il moto rettilineo uniforme di velocità  $v$ , che per semplicità supporremo per ora lungo l'asse  $x$ . Allora, secondo l'ipotesi di De Broglie, assoceremo a tale particella un'onda monocromatica, cioè un'onda piana, di lunghezza ben definita  $\lambda = h/p$ .

Sappiamo che una radiazione elettromagnetica monocromatica è rappresentata da una funzione oscillante (per esempio sinusoidale) di argomento  $kx - \omega t$ , essendo  $k = 2\pi/\lambda$  il numero d'onda. Per analogia, assumeremo che l'onda della nostra particella sia pure una funzione oscillante di  $kx - \omega t$ , cioè una delle 4 funzioni

$$\begin{array}{ll} A \sin(kx - \omega t) & B \cos(kx - \omega t) \\ C e^{i(kx - \omega t)} & D e^{-i(kx - \omega t)} \end{array}$$

con  $A, B, C, D$  costanti di normalizzazione.

Vogliamo investigare se una di queste funzioni proposte possa soddisfare una equazione differenziale di evoluzione. Tale equazione, per ottemperare al principio di sovrapposizione, dovrà essere lineare. Inoltre gli eventuali parametri che in essa compaiono, non potranno essere composti da espressioni contenenti quantità dinamiche, come per esempio l'impulso  $p$ , altrimenti l'equazione sarebbe soddisfatta solo per

quel valore del parametro dinamico, impedendo la sovrapposizione lineare con altre onde con valori differenti del parametro, violando così il principio di sovrapposizione.

Il primo tipo di equazione che può venire in mente, per analogia con le onde elettromagnetiche, è la famosa equazione delle onde

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = \gamma \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

con  $\gamma$  parametro da determinarsi. Tutte le nostre 4 funzioni soddisfano questa equazione, purché sia

$$\omega^2 = \gamma k^2 \quad \implies \quad \gamma = \frac{p^2}{4m^2}$$

Dunque il parametro  $\gamma$  risulterebbe espressione di una quantità dinamica e ne concludiamo che l'equazione delle onde non può essere quella da noi cercata. Per intuire quale possa essere l'equazione da cercare, osserviamo che ogni derivata temporale fa comparire a fattore moltiplicativo un  $\omega$  mentre quella spaziale fa comparire un  $k$ . Ora la relazione (2.1)

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

valida per particelle massive, ci suggerisce di cercare qualcosa che sia del primo ordine nelle derivate temporali e del secondo nelle derivate spaziali. Proviamo dunque un'equazione del tipo

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \gamma \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

con  $\gamma$  da determinarsi. Ovviamente le funzioni sin e cos non possono soddisfare questa equazione, mentre essa è soddisfatta dalla terza funzione  $Ce^{i(kx-\omega t)}$  a patto che sia<sup>2</sup>

$$-i\omega = -\gamma k^2 \quad \implies \quad \gamma = \frac{i\hbar}{2m}$$

Questa volta il parametro  $\gamma$  non contiene quantità dinamiche e perciò possiamo assumere questa equazione come l'equazione fondamentale che governa il moto dell'onda rappresentante la nostra particella, che riscriveremo nella forma

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

Questa è l'equazione di Schrödinger per una particella libera unidimensionale

---

<sup>2</sup> Anche la quarta funzione soddisfa la stessa equazione con  $\gamma = -\frac{i\hbar}{2m}$  e rappresenterebbe un'onda che si propaga in direzione opposta.

Si noti che il ragionamento ora fatto non va considerato assolutamente come una “dimostrazione” dell’equazione di Schrödinger, ma solo come una serie di considerazioni di plausibilità. Questa equazione infatti è da considerare come la legge fondamentale della meccanica quantistica, un po’ come la legge di Newton  $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$  è la legge fondamentale della meccanica classica. Essa rappresenta quindi dal punto di vista logico un postulato da cui partire per trarre deduzioni che verranno poi confermate o smentite dall’esperimento. Schrödinger diede anche un argomento di plausibilità dell’equazione molto più raffinato basato sull’approccio di Hamilton-Jacobi alla meccanica, ma non tratteremo qui questo aspetto.

Se sostituiamo la nostra onda piana  $\psi = Ce^{i(kx - \omega t)}$  nell’equazione di Schrödinger, ottenendo

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

e cioè

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

osserviamo che riotteniamo la relazione classica tra energia e impulso della particella libera. Questo suggerisce una curiosa via per costruire l’equazione di Schrödinger attraverso la sostituzione delle quantità classiche con operatori differenziali

$$\begin{aligned} E &\rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \\ p &\rightarrow -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \end{aligned}$$

Questo sarà, come vedremo più avanti, uno dei passi fondamentali nella costruzione di una teoria quantistica.

Ci siamo finora limitati a un moto unidimensionale. Se vogliamo più coerentemente trattare il moto della nostra particella libera nello spazio tridimensionale dovremo assumere che l’onda piana sia descritta da

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

e che

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

portando alla generalizzazione tridimensionale della equazione di Schrödinger libera

$$\boxed{i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi}$$

in cui si è introdotto l'operatore laplaciano  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ . La relazione tra quantità classiche e operatori differenziali sarà quindi

$$\begin{aligned} E &\rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \\ \mathbf{p} &\rightarrow -i\hbar \nabla \end{aligned}$$

ove  $\nabla$  indica l'operatore gradiente, ovvero il 3-vettore di componenti  $(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$ .

Per completare la trattazione dell'onda piana dobbiamo fare due precisazioni. La prima riguarda il fatto che l'onda si propaga con una velocità pari alla velocità di fase

$$v_f = \frac{\omega}{k} = \frac{p}{2m}$$

mentre la velocità associata alla particella è la velocità di gruppo

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{p}{m}$$

doppia della precedente. Attenzione dunque a non confondere questi due concetti.

La seconda osservazione riguarda la non localizzabilità dell'onda piana. Dalla forma dell'onda si vede che

$$|\psi(\mathbf{x}, t)|^2 = |C|^2$$

e quindi l'integrale di normalizzazione

$$\int |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x$$

diverge, non permettendo una buona identificazione della nostra funzione oscillante come una funzione d'onda. Se è vero che per una completa interpretazione probabilistica si deve richiedere la quadrato-sommabilità della funzione d'onda, è anche vero però che per una funzione a quadrato non-sommabile possiamo dare sempre una interpretazione relativa di tipo probabilistico. Il rapporto

$$\frac{\int_{\Omega_1} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x}{\int_{\Omega_2} |\psi(\mathbf{x}, t)|^2 d^3x}$$



Figura 2.5: Erwin Schrödinger (1887 -

1961)

su due regioni di spazio  $\Omega_1$  e  $\Omega_2$  diverse è comunque pari al rapporto tra la probabilità di trovare la particella nella regione  $\Omega_1$  e quella di trovarla nella regione  $\Omega_2$ . Premesso ciò possiamo renderci conto che la costanza del modulo quadro della funzione d'onda piana equivale a dire che la probabilità di localizzare la particella in qualunque punto dello spazio è la stessa, ovvero che la particella di definito impulso  $\mathbf{p}$  è completamente delocalizzata nello spazio e il valore di  $\mathbf{x}$  per essa sarà assolutamente indeterminato.

## 2.6 Pacchetto d'onde

La realtà è che per quanto si cerchi di creare un'onda monocromatica, ci sarà sempre una minima dispersione e quindi l'onda descrivente una particella fisica di impulso  $\mathbf{p} \pm \Delta\mathbf{p}$  sarà in realtà una sovrapposizione di onde piane con impulsi vicini ma non coincidenti compresi tra  $\mathbf{p} - \Delta\mathbf{p}$  e  $\mathbf{p} + \Delta\mathbf{p}$ . Dunque per descrivere correttamente una particella dovremo utilizzare una somma su più impulsi determinati con un "errore"  $\Delta\mathbf{p}$ . In accordo con il principio di sovrapposizione e grazie alla linearità dell'equazione di Schrödinger che da esso discende, possiamo allora rappresentare la funzione d'onda di una particella libera più "realistica" come una somma su tutti gli impulsi, cioè su tutte le onde piane, determinate dal numero d'onda  $\mathbf{k}$ , ciascuna con un suo peso  $C(\mathbf{k})$

$$\psi(\mathbf{x}, t) = \int C(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} d^3k$$

Ritornando per semplicità a una dimensione, la funzione d'onda di pacchetto si scrive

$$\psi(x, t) = \int_{k_0 - \Delta k}^{k_0 + \Delta k} C(k) e^{i(kx - \omega(k)t)} dk$$

ove abbiamo evidenziato che  $\omega$  dipende da  $k$ , secondo la relazione  $\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}$ . Abbiamo anche supposto che il peso delle onde piane con  $k$  esterno all'intervallo  $[k_0 - \Delta k, k_0 + \Delta k]$  sia praticamente nullo. Supponiamo inoltre che la funzione  $C(k)$  sia lentamente variabile all'interno di questo intervallo, in modo da essere approssimabile al valore costante  $C = C(k_0)$ . Infine supponiamo  $\xi = \Delta k = k - k_0$  piccolo (onda quasi monocromatica), sicché possiamo sviluppare

$$\omega(k) = \omega_0 + \omega_1 \xi + \dots$$

ove

$$\omega_0 = \omega(k_0) = \frac{\hbar k_0^2}{2m} \quad , \quad \omega_1 = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_0} = \frac{\hbar k_0}{m}$$

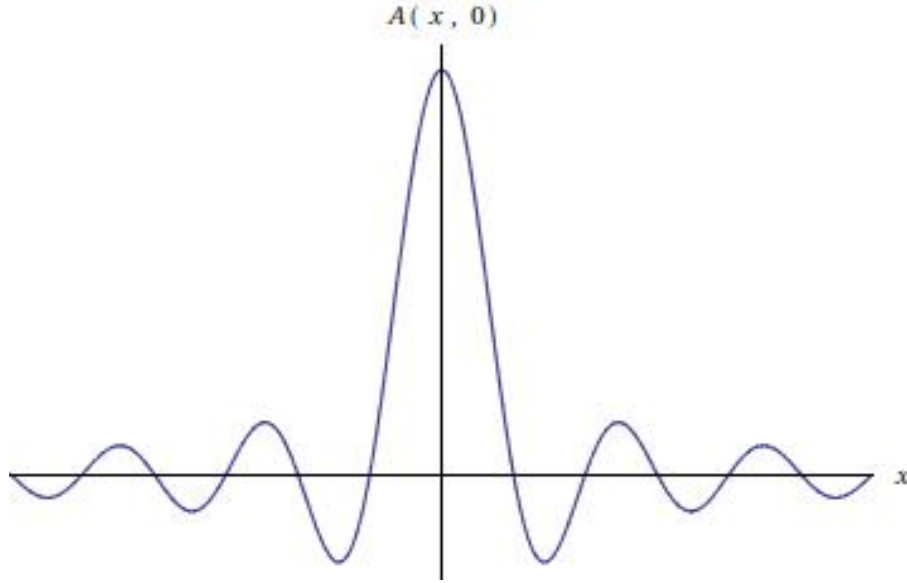


Figura 2.6: *Andamento della funzione  $A(x, 0)$*

La funzione d'onda diventa

$$\psi(x, t) = C e^{i(k_0 x - \omega_0 t)} \int_{-\Delta k}^{\Delta k} e^{i(x - \omega_1 t)\xi} d\xi$$

Effettuando l'integrale otteniamo l'equazione d'onda del pacchetto quasi monocromatico

$$\psi(x, t) = 2C \frac{\sin[(x - \omega_1 t)\Delta k]}{x - \omega_1 t} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}$$

che è composta da un fattore rapidamente oscillante  $e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}$  che da solo rappresenterebbe l'onda perfettamente monocromatica corrispondente a una particella non localizzabile, moltiplicato per un fattore che ne modula la forma e che può essere considerato come l'ampiezza della funzione d'onda. La forma di tale ampiezza all'istante  $t = 0$  in cui il pacchetto viene prodotto

$$A(x, 0) = 2C \frac{\sin(x\Delta k)}{x}$$

è quello di una funzione massima in  $x = 0$  dove vale  $2C\Delta k$ , annullantesi nei punti

$$x_n = \frac{n\pi}{\Delta k} \quad , \quad n = \pm 1, \pm 2, \dots$$

tra i quali oscilla tra massimi e minimi di ampiezza decrescente (vedi fig.2.6). L'intervallo  $[-\pi/\Delta k, \pi/\Delta k]$  in cui è sensibilmente diversa da zero ha ampiezza

$$\Delta x = \frac{2\pi}{\Delta k}$$

e questa può essere considerata con buona approssimazione l'estensione spaziale del pacchetto, che ci darà la zona in cui è sensibilmente diversa da zero la probabilità di localizzare la particella. Infatti

$$|\psi(x, t)|^2 = |A(x, t)|^2$$

essendo  $|e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}|^2 = 1$ . Al variare del tempo la forma di  $A(x, t)$  rimane invariata ma si sposta lungo l'asse  $x$  con velocità

$$\omega_1 = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_{k_0} = \frac{p_0}{m}$$

che è la velocità di gruppo del treno d'onde, nonché la velocità che avrebbe la particella se fosse classica.

Si noti come la funzione d'onda del pacchetto sia ora a quadrato sommabile in  $(-\infty, +\infty)$  e quindi normalizzabile

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x, t)|^2 dx = 4|C|^2 \Delta k \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \eta}{\eta^2} d\eta$$

in cui si è posto  $\eta = (x - \omega_1 t) \Delta k$ . L'integrale è calcolabile con tecniche di integrazione sul piano complesso e dà come risultato  $\pi$ . Quindi la funzione d'onda normalizzata per il pacchetto descritto è

$$\psi_{\text{norm}}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi \Delta k}} \frac{\sin(x - \omega_1 t) \Delta k}{x - \omega_1 t} e^{i(k_0 x - \omega_0 t)}$$

Essa descrive una particella sostanzialmente localizzata in un intervallo  $\Delta x \approx 2\pi/\Delta k$  attorno alla posizione "classica". Il suo impulso è determinato a meno di  $\Delta p = \hbar \Delta k$ . Perciò vale la relazione

$$\Delta x \Delta p \approx h$$

Vediamo da questo esempio come la meccanica ondulatoria realizzi automaticamente il *principio di indeterminazione* di Heisenberg, su cui torneremo ampiamente in seguito.

In realtà la costanza di  $\Delta x$  per questo pacchetto idealizzato non è vera se non al primo ordine in  $\Delta k$  come abbiamo supposto nei conti. Al secondo ordine avremmo delle correzioni che tenderebbero ad allargare nel tempo l'indeterminazione sulla localizzazione del pacchetto.



## 2.7 Equazione di Schrödinger in un campo di forze

Supponiamo di avere una particella materiale, descritta da una funzione d'onda  $\psi$ , soggetta a un campo di forze  $\mathbf{F}$ . Se le forze non dipendono dalle velocità è definibile un potenziale  $V$  tale che  $\mathbf{F} = -\nabla V$ . L'equazione di Schrödinger può essere costruita formalmente sostituendo alla relazione classica

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

gli operatori differenziali

$$\begin{aligned} E &\rightarrow \mathbf{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \\ \mathbf{p} &\rightarrow \mathbf{p} = -i\hbar \nabla \\ \mathbf{x} &\rightarrow \mathbf{x} = \mathbf{x} \end{aligned}$$

dove nell'ultima riga intendiamo che l'osservabile posizione  $\mathbf{x}$  è semplicemente rappresentata dall'operatore moltiplicativo  $\mathbf{x}\psi = \mathbf{x}\psi$ . L'equazione di Schrödinger è dunque

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{x})\psi$$

Più in generale, supponiamo di avere un sistema ad  $N$  gradi di libertà con coordinate generalizzate  $q = (q_1, \dots, q_N)$  la cui dinamica è descritta classicamente da una lagrangiana  $\mathcal{L}(q, \dot{q})$ . Alle coordinate generalizzate possiamo associare i momenti coniugati  $p = (p_1, \dots, p_N)$

$$p_i = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}_i}$$

e costruire la funzione hamiltoniana

$$H(p, q) = p \cdot \dot{q} - \mathcal{L}$$

È noto che essa rappresenta l'energia totale del sistema. Allora adotteremo come regola generale per costruire l'equazione di Schrödinger di tale sistema la semplice relazione  $E = H$ , interpretata però a livello di operatori differenziali agenti sulla funzione d'onda

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

in cui l'operatore  $\mathbf{H}$  è ottenuto dalla funzione  $H(p, q)$  con le sostituzioni formali  $p_i \rightarrow \mathbf{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}$  e considerando le  $q$  come operatori moltiplicativi  $\mathbf{q}_i = q_i$ . Questa è la forma più generale dell'equazione di Schrödinger per un sistema quantistico

non relativistico. Ricordiamo ancora una volta che questa equazione rappresenta un principio primo della meccanica quantistica e non può essere dedotta. La procedura qui indicata è da considerarsi come una regola per scrivere l'equazione, ma non una sua deduzione formale.

## 2.8 Equazione di continuità

Moltiplichiamo l'equazione di Schrödinger di un sistema in presenza di potenziale  $V$  per  $\psi^*$  ad ambo i membri

$$i\hbar\psi^*\frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi^*\nabla^2\psi + V(\mathbf{x})\psi^*\psi$$

poi prendiamone la complessa coniugata e moltiplichiamola per  $\psi$  (assumendo che il potenziale sia reale)

$$-i\hbar\psi\frac{\partial}{\partial t}\psi^* = -\frac{\hbar^2}{2m}\psi\nabla^2\psi^* + V(\mathbf{x})\psi^*\psi$$

Infine sottraiamo membro a membro le due equazioni ottenute

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) &= -\frac{\hbar^2}{2m}(\psi^*\nabla^2\psi - \psi\nabla^2\psi^*) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla \cdot (\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) \end{aligned} \quad (2.2)$$

Ricordando che la densità di probabilità è definita come  $\mathcal{P} = |\psi|^2 = \psi^*\psi$  e ponendo  $\mathcal{J} = -\frac{i\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) = \text{Re}(\psi^*\mathbf{v}\psi)$  (ove l'operatore velocità  $\mathbf{v}$  è definito da  $\mathbf{v} \equiv \mathbf{p}/m$ ) l'equazione (2.2) si scrive come

$$\boxed{\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathcal{J} = 0}$$

ovvero nella forma di una tipica equazione di continuità in cui alla densità di probabilità  $\mathcal{P}$  viene affiancata la densità di corrente di probabilità  $\mathcal{J}$ . Come tutte le equazioni di continuità, essa rappresenta una legge di conservazione, in questo caso la conservazione della probabilità totale 1. Si noti che se il potenziale  $V$  fosse stato complesso (più precisamente un operatore ad autovalori complessi) l'equazione di continuità non sarebbe stata valida e pertanto la probabilità totale del sistema non si sarebbe conservata, cosa assai difficile da immaginare.

## 2.9 Normalizzazione periodica (o “in scatola”)

Un modo di aggirare la difficoltà di normalizzare funzioni che non siano a quadrato sommabile è quella di limitare la regione di spazio su cui si integra. Se sappiamo che un sistema fisico deve per forza essere all'interno di una regione  $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ , possiamo porre la funzione d'onda esattamente a zero fuori da questa regione e imporre sui bordi di  $\Omega$  condizioni al contorno *uniformi*, cioè che siano soddisfatte da una funzione identicamente nulla in  $\Omega$  e sul suo bordo. Esempi di condizioni al contorno uniformi sono le condizioni di annullamento sul bordo, o le condizioni di periodicità. Nel seguito per semplificare ci porremo in un sistema unidimensionale e assumeremo che  $\Omega$  sia un intervallo  $[0, L]$  dell'asse reale. Imporre una condizione di periodicità significa identificare il punto  $L$  con il punto  $0$ , ovvero immaginare che il sistema quantistico si trovi su uno spazio unidimensionale di forma anulare. A parte che simili problemi hanno significato in certi modelli di struttura della materia, per esempio nello studio dei nanotubi di carbonio, si può pensare a questo approccio come a un trucco matematico per studiare le onde piane in una situazione in cui risultino normalizzabili e poi ricostruire il sistema infinito al termine mandando  $L \rightarrow \infty$ .

La condizione di periodicità è

$$\psi(x + L, t) = \psi(x, t) \quad , \quad i = 1, 2, 3$$

Supponiamo di mettere in questa scatola una particella di definito impulso  $p = \hbar k$ . Essa sarà descritta da una funzione d'onda piana

$$\psi = C e^{i(kx - \omega t)}$$

La condizione di periodicità al contorno implica che

$$e^{i[k(x+L) - \omega t]} = e^{i(kx - \omega t)} \quad \implies \quad e^{iLk} = 1 = e^{2\pi n i}$$

che implica

$$k = k_n = \frac{2\pi}{L} n \quad , \quad n \in \mathbb{Z}$$

Le condizioni periodiche al contorno impongono quindi una quantizzazione dei vettori d'onda  $k$  e conseguentemente degli impulsi

$$p = p_n = \frac{2\pi\hbar}{L} n \quad \text{e} \quad \omega = \omega_n = \frac{\hbar k_n^2}{2m} = \frac{2\hbar\pi^2}{mL^2} n^2$$

La funzione d'onda

$$\psi_n(x, t) = C e^{i(k_n x - \omega_n t)} = C e^{\frac{2\pi}{L} i \left( x n - \frac{\hbar\pi}{mL} n^2 t \right)}$$

è ora normalizzabile in  $[0, L]$

$$\int_0^L |\psi_n(x, t)|^2 dx = |C|^2 \int_0^L dx = |C|^2 L$$

e quindi, fissando

$$C = L^{-1/2}$$

si ha una funzione d'onda normalizzata<sup>3</sup>

$$\psi_n(x, t) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(\frac{2\pi}{L} x n - \omega_n t)}$$

il cui modulo quadrato dà la densità di probabilità di trovare la particella in  $x$

$$\mathcal{P}(x, t) = \frac{1}{L}$$

Perciò la densità di probabilità è del tutto uniforme nell'intervallo e non varia nel tempo. L'insieme di tutte queste funzioni normalizzate costituisce un sistema ortonormale in  $\mathbb{L}^2(0, L)$ , cioè sull'insieme delle funzioni a quadrato sommabile<sup>4</sup> in  $[0, L]$

$$\begin{aligned} \int_0^L \psi_{n'}^*(x, t) \psi_n(x, t) dx &= \frac{e^{i(\omega_n - \omega_{n'})t}}{L} \int_0^L e^{\frac{2\pi i}{L}(n - n')x} dx \\ &= \begin{cases} \text{per } n \neq n' & \frac{e^{i(\omega_n - \omega_{n'})t}}{2\pi i(n - n')} \left[ e^{\frac{2\pi i}{L}(n - n')x} \right]_0^L = 0 \\ \text{per } n = n' & \frac{1}{L} \int_0^L dx = 1 \end{cases} \end{aligned}$$

e cioè

$$\int_0^L \psi_{n'}^*(x, t) \psi_n(x, t) dx = \delta_{n, n'}$$

dove  $\delta_{n, n'}$  è il simbolo di Kröneckers. Inoltre soddisfano la relazione, detta di *completezza*

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \psi_n(x, t) \psi_n^*(x', t) = \frac{1}{L} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{\frac{2\pi i}{L} n(x - x')} = \delta(x - x')$$

---

<sup>3</sup>Useremo qui lo stesso simbolo per una funzione d'onda e la sua normalizzata

<sup>4</sup>Per le definizioni e proprietà di tali spazi funzionali si vedano le dispense di Metodi Matematici allegate a questo corso.

ove si è utilizzata una ben nota rappresentazione della delta di Dirac<sup>5</sup> come somma infinita di esponenziali. In altre parole, ogni funzione d'onda  $\psi \in \mathbb{L}^2(0, L)$  atta a descrivere un sistema in  $[0, L]$  può essere rappresentata in ogni istante attraverso una combinazione lineare di funzioni

$$\psi(x, t) = \sum_n a_n \psi_n(x, t)$$

nota come serie di Fourier di  $\psi$  in  $[0, L]$ . I coefficienti di Fourier di  $\psi$  rispetto al sistema ortonormale di funzioni  $\{\psi_n\}$  saranno dati da

$$a_n = (\psi_n, \psi) = \int_0^L \psi_n^*(x, t) \psi(x, t) dx$$

Se  $\psi$  è correttamente normalizzata a 1, i coefficienti  $a_n$  ci dicono la probabilità di misurare un impulso  $p = \frac{2\pi\hbar}{L}n$  in una particella descritta dall'onda  $\psi$ . Essa sarà pari ad  $|a_n|^2$  e la normalizzazione a 1 di  $\psi$ :

$$\int_0^L |\psi|^2 dx = 1$$

implica l'equazione di Parseval

$$\sum_n |a_n|^2 = 1$$

che ci dice che la probabilità totale è sempre 1.

Come nota finale vogliamo calcolare l'azione dell'operatore impulso  $\mathbf{p} = -i\hbar\partial/\partial x$  sulle funzioni d'onda ora trovate

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \psi_n(x, t) = \frac{-i\hbar}{\sqrt{L}} \frac{\partial}{\partial x} e^{i(\frac{2\pi}{L}xn - \omega_n t)} = \frac{2\pi\hbar}{L} n \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(\frac{2\pi}{L}xn - \omega_n t)}$$

ovverosia

$$\mathbf{p}\psi_n(x, t) = p_n\psi_n(x, t) \quad (2.3)$$

Applicando l'operatore  $\mathbf{p}$  a queste funzioni d'onda si ottiene proprio il valore del corrispondente impulso. Una equazione come la (2.3) viene detta *equazione agli autovalori* per un operatore. Le soluzioni  $\psi_n$  vengono dette *autofunzioni* corrispondenti all'*autovalore*  $p_n$ . Vedremo quali siano i significati profondi di queste equazioni e delle relazioni di completezza e di Parseval trovate in questo esempio.

---

<sup>5</sup>Per la definizione e le proprietà della delta di Dirac si vedano le dispense di Metodi Matematici allegate a questo corso.