EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

Consideriamo l'eq. di Schrödinger

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\bar{x},t) = \hat{H}\Psi(\bar{x},t)$$

Cerchiamo soluzioni del tipo $\Psi(\bar{x},t) = \varphi(t)\psi(\bar{x})$

$$\rightarrow \quad i\hbar\,\dot{\varphi}(t)\,\psi(\bar{x}) = \varphi(t)\,\hat{H}\psi(\bar{x})$$

ovvero

$$\underbrace{i\hbar \frac{\dot{\varphi}(t)}{\varphi(t)}}_{\text{non dipende da } \bar{x}} = \underbrace{\frac{1}{\psi(\bar{x})}\hat{H}\psi(\bar{x})}_{\text{non dipende da } t}$$

→ LHS e RHS non dipendono da $\bar{x}$ e da t, cioè sono entrambi uguali a una cost. che chiamiamo E.

→ Abbiamo così "separato le variabili".

Otteniamo due eq.

$$\begin{cases} \dot{\varphi} = -\frac{iE}{\hbar}\varphi & \longrightarrow \quad \varphi(t) = e^{-iEt/\hbar} \\ \hat{H}\psi = E\psi & \longleftarrow \quad \text{Eq. agli autovalori per l'operatore } \hat{H} \end{cases}$$

$$\Downarrow$$

$$\boxed{\text{Risolvere l'eq. di Schrödinger si riduce a trovare autovalori (SPETTRO) e autofunzioni (LIVELLI ENERGETICI) dell'operatore Hamiltoniano } \hat{H}.}$$

Dato un autovalore E, possono esserci più di un autovettore corrispondente; detto meglio, ad ogni autovalore E è associato un autospazio V_E di autovettori indipendenti relativi allo stesso autovalore.

La dimensione di V_E è detta degenerazione dell'autovalore E.

L'Hamiltoniana $\hat{H}$ è un OPERATORE AUTOAGGIUNTO, come ogni osservabile, e in quanto tale ammette una base o.n. completa di autovettori.

Dato l'insieme $S_{\hat{H}} = \{ E \in \mathbb{R} \mid E \text{ è autovalore di } \hat{H} \}$, con ν_E degenerazione dell'autovalore E, ho la base

$$\{ \psi_{E,i_E}(\bar{x}) \mid E \text{ autoval. di } \hat{H},\ i_E = 1, \dots, \nu_E \}$$

Data una funzione d'onda $\psi(\bar{x}) \in L^2(\mathbb{R}^3)$, essa può essere espansa

somma se spettro discreto
integrale se " continuo

$$\psi(\bar{x}) = \sum_{E \in S_{\hat{H}}} \sum_{i_E = 1}^{\nu_E} a_{E,i_E} \underbrace{\psi_{E,i_E}}_{\text{evolve nel tempo } t \text{ in } e^{-iEt}\psi_{E,i_E}(\bar{x})}(\bar{x})$$

$\in L^2$ se spettro discreto

rimane autofunz. di $\hat{H}$ per ogni t

$$\rightarrow \psi(\bar{x}, t) = \sum_{E \in S_{\hat{H}}} e^{-iEt} \sum_{i_E = 1}^{\nu_E} a_{E,i_E} \psi_{E,i_E}(\bar{x})$$

Consideriamo $\hat{H} = \frac{\hat{\bar{P}}^2}{2m} + V(\hat{\bar{x}})$.

- Se $V(x) \geq V_0$ (limitato inferiormente), e $\hat{H}$ ha spettro discreto, allora $E \in]V_0, +\infty[$.

Dim. • $\langle \psi_E, \hat{H}\psi_E \rangle = E \, \|\psi_E\|^2 = E$ (ψ_E normalizzata)

• $\langle \psi_E, \hat{H}\psi_E \rangle = \langle \psi_E, \frac{\bar{P}^2}{2m}\psi_E \rangle + \langle \psi_E, V(\bar{x})\psi_E \rangle =$

$$= \frac{1}{2m} \underbrace{\|\hat{P}\psi_E\|^2}_{>0} + \int d^3x \, \underbrace{V(\bar{x})}_{\geq V_0} |\psi_E(\bar{x})|^2 >$$

$$> V_0 \int d^3x \, |\psi_E(\bar{x})|^2 = V_0 \, . \quad //$$

- Consideriamo problemi unidimensionali: $\psi(x)$ $x \in \mathbb{R}$.

L'equazione $\hat{H}\psi_E(x) = E\psi_E(x)$ è data da

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi_E''(x) + V(x)\psi_E(x) = E\,\psi_E(x)$$

che possiamo anche scrivere

$$\psi_E'' = \frac{2m}{\hbar^2}\,(V(x) - E)\,\psi_E$$

cioè è un'equazione differenziale lineare del 2° ordine con coeff. a valori reali $\Rightarrow$ soluzione è combinazione lineare di <u>due</u> soluzioni particolari indip.

• A seconda delle proprietà di $V(x)$, le soluzioni hanno determinate proprietà. ↓

- Se $V(x)$ è continuo a tratti, la soluzione $\psi_E(x)$ (che permettiamo stare nell'insieme delle DISTRIBUZIONI TEMPERATE) è una funzione CONTINUA.

Infatti se $\psi_E(x)$ fosse discontinua, $V(x)$ dovrebbe contenere delle derivate della $\delta(x)$ di Dirac (localm. attorno a pto disc. $\psi_E(x)$ sarebbe come θ Heaviside).

Cosa possiamo dire su $\psi_E'(x)$?

Integriamo l'eq. di SCHRÖDINGER 1dim $\frac{d^2}{dx^2}\psi(x) = \frac{2m}{\hbar}(V(x)-E)\psi(x)$

$$\int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} dx\, \frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar}\int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} V(x)\psi(x)\,dx - \frac{2mE}{\hbar}\int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon}\psi(x)\,dx$$

integriamo attorno a pto generico x_0

- Se $V(x)$ è una funzione con al più discontinuità finite

Integrale di ψ in un intervallo (non infinitesimo) è finito $\Rightarrow$ $\epsilon \to 0$ fa sì che $\int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon}\psi(x)\,dx \to 0$.

$\left|\int_I \psi(x)\,dx\right|^2 < \int_I |\psi(x)|^2 dx$ FINITO

Se $V(x)$ ha al più discontinuità finite, la consideraz. per ψ vale anche per $V(x)\psi(x)$.

$\Rightarrow$ $\psi'(x_0+\epsilon) - \psi'(x_0-\epsilon) \to 0$ per $\epsilon \to 0$ $\Rightarrow$ anche $\psi'(x)$ continua

$\Rightarrow$ soluz. Sch. è CONTINUA e DERIVABILE

- Se $V(x)$ è una funzione con discontinuità infinite

$\int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} V(x)\psi(x)\,dx$ non tende necessariamente a zero per $\epsilon \to 0$

$\Rightarrow$ $\psi'(x)$ non è necessariamente continua

ESEMPIO di HAMILTONIANA A SPETTRO CONTINUO:
PARTICELLA LIBERA 1 dim.

- l'Hamiltoniana della particella libera (che si muove in $\mathbb{R}$) è $H(p,q) = \frac{p^2}{2m}$

- In MQ $H \to \hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m}$

- Problema agli autovalori: $\hat{H}\psi_E = E\psi_E$ diventa

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\psi_E''(x) = E\psi_E(x)$$

$$\psi_E''(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi_E(x) \qquad (*)$$

$\rightsquigarrow$ Eq. diff. dell'osc. arm. per $E>0$, del rep. arm. per $E<0$

- Consideriamo $E>0$ (En. di part. lib. è def. positiva)

allora la soluzione generale dell'eq. (*) può essere scritta

$$\psi_E(x) = c_+ e^{ikx} + c_- e^{-ikx} \quad (\star) \quad \text{con } k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

Detto in maniera diversa: per ogni $E \in \mathbb{R}_+$ ci sono 2 autofunzioni indipendenti dell'op $\hat{H}$ relative all'autovalore E, cioè e^{ikx} e e^{-ikx}.

$\to$ degenerazione di $E = 2$.

- Nota che le soluzioni $(\star)$ NON sono funz. $L^2(\mathbb{R})$, cioè non possono descrivere uno stato del sistema. (Sono DISTRIBUZIONI TEMPERATE)

Però posso fare combinazioni lineari che siano L^2:

$$\psi(x) = \int_0^\infty dE \left(\phi_+(E)\, e^{ikx} + \phi_-(E)\, e^{-ikx} \right) \qquad k \equiv \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \geq 0$$

cambio variab. integr. $p \equiv \hbar\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} dp \; \tilde{\phi}(p)\, e^{ipx/\hbar} \qquad (\circ)$$

← se $\tilde{\phi}(p) \in L^2(\mathbb{R})$, allora $\psi(x)$ è un buon stato.

L'evoluzione temporale è ora data da

$$\psi(x,t) = \int_0^\infty dE \; e^{-iEt/\hbar} \left(\phi_+(E)\, e^{ikx} + \phi_-(E)\, e^{-ikx} \right)$$

Essendo comb. lin. di soluzioni di eq. di Sch. $i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi = \hat{H}\psi$, essa risolve l'eq. di Sch.

- Consideriamo $E<0$ ⇝ eq. rep. arm. con sol.

$$\psi_E = c_+\, e^{-\sqrt{2m|E|}\,x/\hbar} + c_-\, e^{\sqrt{2m|E|}\,x/\hbar}$$

↓

NON è una soluz. ACCETTABILE in quanto diverge a $\pm\infty$ più velocemente di ogni polinomio (cioè non è "polinomialm. limitata all'∞)

↳ Q.to non ci permette di usarle per fare comb. lin. che siano L^2.

$\Rightarrow$ Spettro è $E \in [0, +\infty[$

per $E=0$ $\exists$ distrib. temperata che risolve $\hat{H}\chi = 0$

Però $\langle H \rangle_\psi > 0$ (strettam. positivo) per $\psi \in \mathcal{H} = L^2$

infatti ψ sarà comb. lin. di ψ_E (che ora sono distr. temp.)

$$\psi(x) = \int_0^\infty dE\, f(E)\, \psi_E(x)$$

$$\langle \psi, \hat{H}\psi \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \int_0^\infty dE \int_0^\infty dE'\, f(E)\, f^*(E')\, \psi^*_{E'}(x)\, \hat{H}\psi_E(x) =$$

$$= \int_0^\infty dE \int_0^\infty dE'\, E\, f(E) f^*(E') \int_{-\infty}^{+\infty} dx\, \psi^*_{E'}(x) \psi_E(x)$$

$$= \int_0^\infty dE \int_0^\infty dE'\, E\, \delta(E'-E)\, f(E) f^*(E') =$$

$$= \int_0^\infty dE\, E\, |f(E)|^2 > 0$$

Qto si ricava direttam. sapendo che densità di prob. di E in ψ è data da $|f(E)|^2$.

Pacchetto d'onda Gaussiano

Torniamo a (0). Vogliamo ora scrivere una funzione d'onda $\psi(x,t)$ che descrive l'evoluzione di uno stato per la particella libera.

- Prendiamo (0) con $\tilde{\phi}(p) = e^{-a^2(p-p_0)^2/4\hbar^2}$

  cioè $\tilde{\phi}(p)$ è una GAUSSIANA centrata in p_0 e con larghezza $\Delta p = \hbar/a$.

- La funzione $\psi(x)$ può essere calcolata usando (0)

$$\psi(x) = \int dp \, e^{-a^2(p-p_0)^2/4\hbar^2} e^{ipx/\hbar} =$$

$$= \int dp \, e^{-a^2(p-p_0)^2/4\hbar^2} e^{i(p-p_0)x/\hbar} e^{ip_0x/\hbar} =$$

$\tilde{p} = p - p_0$

$$= e^{ip_0x/\hbar} \int d\tilde{p} \, e^{-a^2\tilde{p}^2/4\hbar^2 + i\tilde{p}x/\hbar}$$

$$= e^{ip_0x/\hbar} \int d\tilde{p} \, e^{-\frac{a^2}{4\hbar^2}\left(\tilde{p}^2 - i\frac{4\hbar}{a^2}x\tilde{p} - \frac{4\hbar^2}{a^4}x^2 + \frac{4\hbar^2x^2}{a^4}\right)}$$

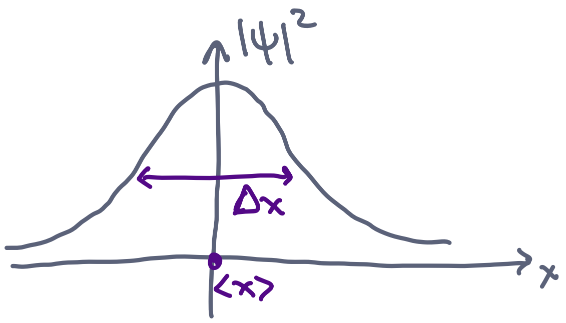
$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \, e^{-\alpha^2(\xi+\beta)^2} = \frac{\pi^{1/2}}{\alpha}$$

$$= e^{ip_0x/\hbar} e^{-x^2/a^2} \int d\tilde{p} \, e^{-\frac{a^2}{4\hbar^2}\left(\tilde{p} - \frac{2i\hbar x}{a^2}\right)^2} =$$

$$= \frac{2\hbar\pi^{1/2}}{a} e^{ip_0x/\hbar} e^{-x^2/a^2}$$

← Ancora una GAUSSIANA

qto fattore importante per lo stato del sistema: p_0 diversi mi danno diverse distribuz. dei momenti e quindi stati diversi



$\leadsto$ Abbiamo pacchetto d'onda

Se voglio funz. d'onda normalizzata, prendo

$$\psi(x) = \gamma \, e^{i p_0 x/\hbar} \, e^{-x^2/a^2}$$

e determino γ t.c. $\|\psi\| = 1$

$$\|\psi\|^2 = \int dx \; \psi^*(x)\,\psi(x) = |\gamma|^2 \int dx \; e^{-2x^2/a^2} = |\gamma|^2 \left(\frac{\pi a^2}{2}\right)^{1/2}$$

$\rightsquigarrow$ a meno di una fase $\quad \gamma = \left(\dfrac{2}{\pi a^2}\right)^{1/4}$

$$\psi(x) = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{1/2} e^{i p_0 x/\hbar} \, e^{-x^2/a^2} \quad \leftarrow \text{funz. d'onda normalizzata}$$

Ora che abbiamo normalizzato la funz. d'onda, possiamo calcolare il valore medio di un'osservabile A come

$$\langle A \rangle_\psi = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x) \, \hat{A} \psi(x) \, dx$$

$$\langle x \rangle_\psi = \int_{-\infty}^{+\infty} x \underbrace{|\psi(x)|^2}_{\substack{\text{densità} \\ \text{di probabilità} \\ \text{per la variabile } x}} dx = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} x \, e^{-2x^2/a^2} dx = 0$$

integrale di una funz. dispari

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\beta x^2} dx = -\frac{d}{d\beta} \int e^{-\beta x^2} dx = = \frac{\pi^{1/2}}{2} \frac{1}{\beta^{3/2}}$$

Vediamo la varianza

$$\Delta x_\psi^2 = \langle x^2 \rangle_\psi - \langle x \rangle_\psi^2 = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-2x^2/a^2} dx =$$

$$= \left(\frac{2}{\cancel{\pi} a^2}\right)^{1/2} \frac{\cancel{\pi}^{1/2}}{2} \left(\frac{a^2}{2}\right)^{3/2} = \frac{a^2}{4} \longrightarrow \Delta x = a/2$$

$$\langle p\rangle_\psi = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(x)\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\psi(x)\right)dx = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{1/2}\int_{-\infty}^{+\infty} dx\, e^{-2x^2/a^2}\,\frac{\hbar}{i}\left(i\frac{p_0}{\hbar} - \cancel{\frac{2x}{a^2}}\right)$$

$$= p_0 \|\psi\|^2 = p_0$$

$$\Delta p_\psi^2 = \langle p^2\rangle_\psi - \langle p\rangle_\psi^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}\psi(x)\right)dx - p_0^2 =$$

$$= \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{1/2}\int dx\, e^{-2x^2/a^2}\left[\left(\frac{\hbar}{i}\right)^2\left(i\frac{p_0}{\hbar} - \frac{2x}{a^2}\right)^2 + \left(\frac{\hbar}{i}\right)^2\left(-\frac{2}{a^2}\right)\right] - p_0^2 =$$

$$= \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{1/2}\int dx\, e^{-2x^2/a^2}\left(\cancel{p_0^2} + \cancel{\frac{4ip_0\hbar x}{a^2}} - \frac{4\hbar^2x^2}{a^4} + \frac{2\hbar^2}{a^2}\right) - \cancel{p_0^2}$$

$$= \left[\underbrace{\left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{1/2}\left(-\frac{4\hbar^2}{a^4}\right)\int dx\, x^2 e^{-2x^2/a^2}}_{=\langle x^2\rangle_\psi = a^2/4}\right] + \frac{2\hbar^2}{a^2} = \frac{\hbar^2}{a^2}$$

$$\longrightarrow \Delta p = \hbar/a$$

$$\rightsquigarrow \quad \Delta x\cdot\Delta p = \hbar/2 \quad \longleftarrow$$

Questo è il minimo valore che $\Delta x_\psi \Delta p_\psi$ può assumere per generico ψ

Principio di indet. di Heisenberg:

$$\Delta x_\psi \cdot \Delta p_\psi \geq \hbar/2 \qquad \forall \psi \in \mathcal{H}$$

Se prepariamo ψ t.c. Δx molto piccolo, allora Δp è molto grande:

PARTICELLA LIBERA: $E_p = p^2/2m$

Evoluzione temporale:

$$\psi(x,t) = \int dp \; e^{-a^2(p-p_0)^2/4\hbar^2} \; e^{ipx/\hbar} \; e^{-iE_p t/\hbar}$$

Facciamo l'integrale Gaussiano

$$-\frac{a^2(p-p_0)^2}{4\hbar^2} + \frac{ipx}{\hbar} - \frac{ip^2t}{2m\hbar} = -\frac{a^2}{4\hbar^2}(p-p_0)^2 - i\frac{(p-p_0)^2 t}{2m\hbar} + \frac{ipx}{\hbar} - i\frac{p_0 p t}{m\hbar} + i\frac{p_0^2 t}{2m\hbar}$$

$$= -\left(\frac{a^2}{4\hbar^2} + \frac{it}{2m\hbar}\right)(\underbrace{p-p_0}_{\equiv\tilde{p}})^2 + \frac{i}{\hbar}(p-p_0)\left(x - \frac{p_0 t}{m}\right) + \frac{ip_0 x}{\hbar} - \frac{ip_0^2 t}{2m\hbar}$$

$$= -\left(\frac{a^2}{4\hbar^2} + \frac{it}{2m\hbar}\right)\left[\tilde{p}^2 + \frac{i}{\cancel{\hbar}}\tilde{p}\left(x - \frac{p_0 t}{m}\right)\frac{1}{\left(\frac{a^2}{4\hbar^2} + \frac{it}{2m\cancel{\hbar}}\right)} - \frac{\left(x - \frac{p_0 t}{m}\right)^2}{4\hbar^2\left(\frac{a^2}{4\hbar^2} + \frac{it}{2m\hbar}\right)^2}\right]$$

$$- \frac{\left(x - \frac{p_0 t}{m}\right)^2}{\left(a^2 + \frac{2it\hbar}{m}\right)} + \frac{ip_0 x}{\hbar} - \frac{ip_0^2 t}{2m\hbar} \qquad [\ldots] \equiv \hat{p}^2$$

$$\psi(x,t) = e^{ip_0 x/\hbar} \; e^{-\frac{ip_0^2 t}{2m\hbar}} \; e^{-\left(x - \frac{p_0 t}{m}\right)^2/\left(a^2 + \frac{2i\hbar t}{m}\right)} \cdot \int d\hat{p} \; e^{-\left(\frac{a^2}{4\hbar^2} + \frac{it}{2m\hbar}\right)\hat{p}^2}$$

$$= \frac{\pi^{1/2}}{\left(\frac{a^2}{4\hbar^2} + \frac{it}{2m\hbar}\right)^{1/2}} \; e^{ip_0\left(x - \frac{p_0 t}{2m}\right)/\hbar} \; e^{-\left(x - \frac{p_0}{m}t\right)^2/\left(a^2 + 2i\frac{\hbar t}{m}\right)}$$

il picco della funzione d'onda si abbassa

$$\frac{1}{a^2 + \frac{2i\hbar t}{m}} + \frac{1}{a^2 - \frac{2i\hbar t}{m}} = \frac{2a^2}{a^4 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2}}$$

$$|\psi(x,t)|^2 = \frac{\pi}{\left(\frac{a^4}{16\hbar^4} + \frac{t^2}{4m^2\hbar^2}\right)^{1/2}} \; e^{-2a^2\left(x - \frac{p_0}{m}t\right)^2/\left(a^4 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2}\right)}$$

$$\langle x \rangle_{\psi_t} = x - \frac{p_0}{m}t$$

$$\Delta x_{\psi_t} = \frac{a}{2}\sqrt{1 + \frac{4\hbar^2 t^2}{a^2 m^2}}$$

pacchetto d'onda si sparpaglia

Analogamente: $\langle p \rangle_{\psi_t} = p_0$ $\qquad \Delta p_{\psi_t} = \frac{\hbar}{a}$

$\rightsquigarrow$ $\langle x \rangle_{\psi_t}$ e $\langle p \rangle_{\psi_t}$ soddisfano le equazioni del moto classiche per la particella libera (cioè $\frac{d}{dt}\langle p \rangle_{\psi_t} = 0 \quad \frac{d}{dt}\langle x \rangle_{\psi_t} = \frac{\langle p \rangle_{\psi_t}}{m}$)

Qto è vero per ogni variabile dinamica

$$\langle f(x,p) \rangle_{\psi_t} = f(x_{cl}(t), p_{cl}(t))$$

Soddisfa eq. di Schrödinger

soddisfano eq. di Hamilton