

EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER

Consideriamo l'eq. di Schrödinger

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

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

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

$$\text{ovvero} \quad i\hbar \frac{\dot{\varphi}(t)}{\varphi(t)} = \frac{1}{\psi(\vec{x})} \hat{H} \psi(\vec{x})$$

non dipende
da $\vec{x}$

non dipende
da t

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

$\rightarrow$ Abbiamo così "separato le variabili".

Otteniamo due eq.

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



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 autospatio 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 $\Sigma_{\hat{H}} = \{E \in \mathbb{R} \mid E \text{ è autovalore di } \hat{H}\}$, 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

$$\psi(\bar{x}) = \sum_{E \in \Sigma_{\hat{H}}} \sum_{i_E=1}^{\nu_E} a_{E,i_E} \underbrace{\psi_{E,i_E}(\bar{x})}_{\substack{\text{evolve nel} \\ \text{tempo } t \text{ in}}} \in L^2 \text{ se spettro discreto}$$

Somma se spettro discreto
integrata se " continuo

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

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

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

- 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 normalizzato)

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

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

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

- 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 due soluzioni particolari indep.

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

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

In fatti 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 $\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = \frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E) \psi(x)$
 $\int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} dx \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} V(x) \psi(x) dx - \frac{2mE}{\hbar^2} \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} \psi(x) dx$
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 infinitum) è finito

$$\Rightarrow \epsilon \rightarrow 0 \text{ fa n. che } \int_{x_0-\epsilon}^{x_0+\epsilon} \psi(x) dx \rightarrow 0. \quad \left| \int_I \psi(x) dx \right|^2 < \int_I |\psi(x)|^2 dx \quad \uparrow \text{ FINITO}$$

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

$$\Rightarrow \psi'(x_0+\epsilon) - \psi'(x_0-\epsilon) \rightarrow 0 \text{ per } \epsilon \rightarrow 0 \Rightarrow \text{anche } \psi(x) \text{ continua}$$

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

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

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

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

ESEMPIO di HAMILTONIANA A SPETTRO CONTINUO:

PARTICELLA LIBERA 1d'im.

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

- In MQ $H \rightarrow \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$

- Problema agli autovalori: $\hat{H} \psi_E = E \psi_E$ diventa
 $-\frac{\hbar^2}{2m} \psi_E''(x) = E \psi_E(x)$

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

$\leadsto$ Eq. di II. 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

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

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} .

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

- Nota che le soluzioni (*) NON sono funz. $L^2(\mathbb{R})$,
cioè non possono descrivere uno stato del sistema. (Sono DISTRIBUZIONI TEMPERATE)
- Peroi posso fare combinazioni lineari che siano L^2 :

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

cambio variab. integr. =

$$p \equiv \hbar \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dp \quad \tilde{\phi}(p) e^{ipx/\hbar} \quad (o) \quad \leftarrow \text{se } \tilde{\phi}(p) \in L^2(\mathbb{R}), \text{ allora } \psi(x) \text{ è un buon stato.}$$

L'evoluzione temporale è ora data da

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

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

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

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

↓
NON c'è una solut. ACCETTABILE in quanto

diverge a $\pm\infty$ più velocemente di ogni polinomio
(cioè non è polinomialm. limitata all' ∞)

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

$\Rightarrow S_{\mu H_0}$ è $E \in [0, +\infty[$

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

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

infatti ψ sarà comb. lin. di ψ_E (che ora sono dist. 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 riesce d'otten. seppur
che densità di prob. di E in ψ
è data da $|f(E)|^2$.

Pacchetto d'onda Gaussiano

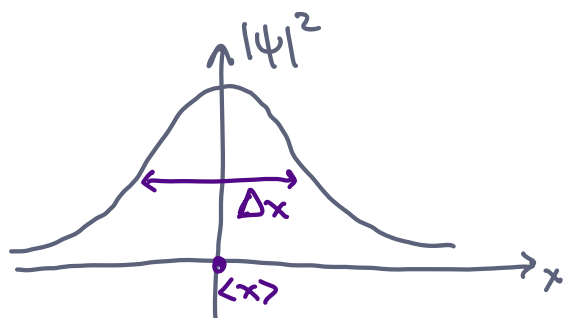
Formiamo a (0). Vogliamo ora scrivere una funzione d'onda $\psi(x,t)$ che descriva l'evoluzione di uno stato per la particella libera.

- 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)

$$\begin{aligned}\psi(x) &= \int dp e^{-a^2(p-p_0)^2/4\hbar^2} e^{ipx/\hbar} = \\ &= \int dp e^{-a^2(p-p_0)^2/4\hbar^2} e^{i(p-p_0)x/\hbar} e^{ip_0x/\hbar} = \\ &= e^{ip_0x/\hbar} \int d\tilde{p} e^{-a^2\tilde{p}^2/4\hbar^2} e^{i\tilde{p}x/\hbar} \quad \tilde{p} = p - p_0 \\ &= e^{ip_0x/\hbar} \int d\tilde{p} e^{-\frac{a^2}{4\hbar^2}(\tilde{p}^2 - i4\frac{\hbar}{a^2}\tilde{p} - \frac{4\hbar^2x^2}{a^4} + \frac{4\hbar^2x^2}{a^4})} \\ &= e^{ip_0x/\hbar} e^{-x^2/a^2} \int d\tilde{p} e^{-\frac{a^2}{4\hbar^2}(\tilde{p} - \frac{2i\hbar x}{a^2})^2} \\ &= \frac{2\hbar\pi^{1/2}}{a} e^{ip_0x/\hbar} e^{-x^2/a^2} \quad \leftarrow \text{Ancora una GAUSSIANA}\end{aligned}$$

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



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

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. $\|\psi\|^2 = 1$

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

$$\leadsto \text{a meno di una fase } \gamma = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{1/4}$$

$$\psi(x) = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{1/4} e^{i p_0 x / \hbar} e^{-x^2/a^2} \quad \leftarrow \text{funz. d'onda normalizzata}$$

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

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

Vediamo le varianze

$$\begin{aligned} \Delta x_\psi^2 &= \langle x^2 \rangle_\psi - \langle x \rangle_\psi^2 = \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-2x^2/a^2} dx = \\ &= \left(\frac{2}{\pi a^2}\right)^{1/2} \frac{\pi^{1/2}}{2} \left(\frac{a^2}{2}\right)^{3/2} = \frac{a^2}{4} \quad \rightarrow \Delta x = a/2 \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

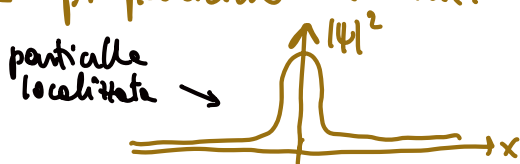
Principio di indet. di Heisenberg :

$$\Delta x_\psi \cdot \Delta p_\psi \geq \hbar/2$$

$$\forall \psi \in \mathcal{H}$$

Qto vale per ogni coppia di variabili canoniche coniugate

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



Evoluzione temporale:

PARTICELLA LIBERA:

$$E_p = p^2/2m$$

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

Facciamo l'integrale Gaussiano

$$\begin{aligned} -\frac{a^2(p-p_0)^2}{4\hbar^2} + \frac{ipx}{\hbar} - \frac{ip^2 t}{2m\hbar} &= -\frac{a^2}{4\hbar^2}(p-p_0)^2 - \frac{i(p-p_0)^2 t}{2m\hbar} + \frac{ipx}{\hbar} - \frac{i p_0 p t}{m\hbar} + \frac{i p_0^2 t}{2m\hbar} \\ &= -\left(\frac{a^2}{4\hbar^2} + \frac{it}{2m\hbar}\right)(p-p_0)^2 + \frac{i(p-p_0)(x - \frac{p_0 t}{m})}{\hbar} + \frac{ip_0 x}{\hbar} - \frac{i p_0^2 t}{2m\hbar} \\ &= -\left(\frac{a^2}{4\hbar^2} + \frac{it}{2m\hbar}\right) \left[\tilde{p}^2 + \frac{i}{\hbar} \tilde{p} \left(x - \frac{p_0 t}{m}\right) \right] \frac{1}{\left(\frac{a^2}{4\hbar^2} + \frac{it}{2m\hbar}\right)} - \frac{\left(x - \frac{p_0 t}{m}\right)^2}{4\hbar^2 \left(\frac{a^2}{4\hbar^2} + \frac{it}{2m\hbar}\right)^2} \\ &\quad - \frac{\left(x - \frac{p_0 t}{m}\right)^2}{\left(a^2 + \frac{2it\hbar}{m}\right)} + \frac{ip_0 x}{\hbar} - \frac{i p_0^2 t}{2m\hbar} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi(x, t) &= e^{ip_0 x/\hbar} e^{-\frac{i p_0^2 t}{2m\hbar}} e^{-\frac{\left(x - \frac{p_0 t}{m}\right)^2}{\left(a^2 + \frac{2it\hbar}{m}\right)}} \int d\tilde{p} e^{-\left(\frac{a^2}{4\hbar^2} + \frac{it}{2m\hbar}\right)\tilde{p}^2} \\ &= \frac{\pi^{1/2}}{\left(\frac{a^2}{4\hbar^2} + \frac{it}{2m\hbar}\right)^{1/2}} e^{ip_0 \left(x - \frac{p_0 t}{m}\right)/\hbar} e^{-\frac{\left(x - \frac{p_0 t}{m}\right)^2}{\left(a^2 + \frac{2it\hbar}{m}\right)}} \end{aligned}$$

il picco della funzione d'onda si abbassa

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

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

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

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

pacchetto d'onda si sparpaglia

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

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

Qto è vero per ogni variabile dinamica

$$\langle f(x, p) \rangle_{\psi_t} = f(x_c(t), p_c(t))$$

$\uparrow$ Soddisfa eq. di Schrödinger $\uparrow$ soddisfa eq. di Hamilton



$\xrightarrow{t}$

