Lezione 11

Equazione di Schrödinger

Trattazione a 1 dimensione. Generalizzazione banale.

Il moto dei fotoni è descritto dall'equazione di D'Alambert

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\phi(x,t) = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\phi(x,t)$$

$$\phi(x,t) = Ae^{ik(x-ct)} \equiv Ae^{i(kx-\omega t)}\ ; \rightarrow \quad k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$$

Equazione lineare, è soluzione una qualsiasi combinazione lineare

$$\phi_{1,2}(x,t) = A_1 e^{ik_1(x-ct)} + A_2 e^{ik_2(x-ct)}$$

$$e^{ik(x-ct)} = e^{i2\pi(\frac{p}{h}x-\frac{E}{h}t)} = e^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)} = e^{i(kx-\omega t)}$$

quindi $E = h\nu = \hbar\omega$ e $p = \frac{h\nu}{c} = \frac{\hbar}{\lambda} = \hbar k$.
Sostituendo

$$-k^2\phi(x,t) = -\frac{\omega^2}{c^2}\phi(x,t)$$

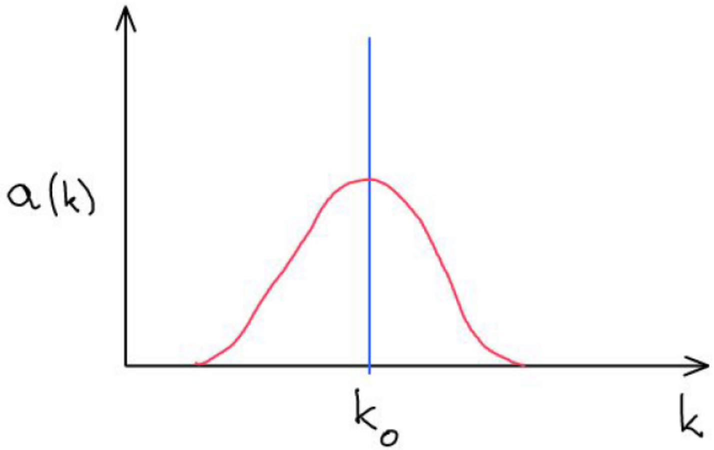
Schrödinger generalizza per le particelle usando le relazioni di De Broglie.

$$E_k = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar\omega_k$$

$$\psi(x,t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(px - E_k t)} = Ae^{i(kx - \omega_k t)}$$

Soluzione di onda piana, per particella libera.

$\psi(x,t)$ è una funzione d'onda.
In termini di spazio di Hilbert $\langle x, t|\psi\rangle = \psi(x,t)$.
Interpretazione probabilistica.



Non è quadrato sommabile.

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \ |\psi(x,t)|^2 = |A|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx$$

Sfrutto la linearità, e il pricipio di sovrapposizione, e costruisco il pacchetto d'onda.

$$\psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk \ a(k) e^{i(kx - \omega_k t)}$$

$a(k)$ indipendente dal tempo.

Mezzo non dissipativo (l'onda perde di intensità) ma dispersivo (cambia la forma dell'onda). L'indice di rifrazione dipende dalla frequenza.

$$
\begin{aligned}
& \int_{-\infty}^{\infty} dx\ |\psi(x,t)|^2 \\
= \ & \int_{-\infty}^{\infty} dx\ \int_{-\infty}^{\infty} dk\ a(k) e^{i(kx-\omega_k t)} \int_{-\infty}^{\infty} dk'\ a^*(k') e^{-i(k'x-\omega_{k'} t)} \\
= \ & \int_{-\infty}^{\infty} dx\ \int_{-\infty}^{\infty} dk\ \int_{-\infty}^{\infty} dk'\ a(k) a^*(k') e^{i(k-k')x} e^{-i(\omega_k-\omega_{k'})t} \\
= \ & \int_{-\infty}^{\infty} dk\ \int_{-\infty}^{\infty} dk'\ a(k) a^*(k') e^{-i(\omega_k-\omega_{k'})t} 2\pi\delta(k-k') \\
= \ & 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} dk |a(k)|^2
\end{aligned}
$$

se $a(k)$ è limitato la funzione d'onda è quadrato sommabile.

Per conoscere $a(k)$ basta fissare $\psi(x,0)$ a $t=0$.

$$
\psi(x,0) = \int_{-\infty}^{\infty} dk\ a(k) e^{ikx} \ \ ; \ \ a(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, \psi(x,0) e^{-ikx}
$$

Sviluppo attorno ad un valore di k_0. $a(k-k_0)$; $k = k_0 + (k-k_0)$

$$\omega_k = \omega_{k_0} + (k-k_0)\left(\frac{\partial \omega_k}{\partial k}\right)_{k=k_0} + \cdots$$

$$\begin{aligned} & a(k-k_0)e^{i(kx-\omega_k t)} \\ = \;& a(k-k_0)e^{i[(k_0+(k-k_0)]x}e^{-i[\omega_{k_0}+(k-k_0)\left(\frac{\partial \omega_k}{\partial k}\right)_{k=k_0}+\cdots]t} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi(x,t) &= \int_{-\infty}^{\infty} dk\, a(k-k_0)e^{i(kx-\omega_k t)} \\ &= e^{ik_0x}e^{-i\omega_{k_0}t}\int_{-\infty}^{\infty} du\, a(u)\, \mathsf{exp}\left\{i\left[ux - \left(\frac{\partial \omega_k}{\partial k}\right)_{k=k_0} ut\right]\right\} \\ &= e^{ik_0x}e^{-i\omega_{k_0}t}\mathcal{A}(x - v_{gp}t) \end{aligned}$$

$u = k - k_0$.

Velocità di gruppo

$$v_{gp} = \left(\frac{\partial \omega_k}{\partial k}\right)_{k=k_0} = \left(\frac{\partial}{\partial k}\frac{\hbar k^2}{2m}\right)_{k=k_0} = \frac{\hbar 2k_0}{2m} = \frac{p_0}{m}$$

velocità della particella.

L'ampiezza $\mathcal{A}$ si muove con la stessa velocità della particella.

$$|\psi(x,t)|^2 = \mathcal{A}(x - v_{gp}t)e^{i(k_0 - \omega_{k_0}t)}\mathcal{A}^*(x - v_{gp}t)e^{-i(k_0 - \omega_{k_0}t)} = |\mathcal{A}(x - v_{gp}t)|^2$$

Densità di probabilità di trovare al tempo t la particella tra x e $x + dx$.
Evolve nel tempo come v_{gp} che è la velocità della particella.

Considero le derivate

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk\, a(k)(\hbar\omega_k)e^{i(kx-\omega_k t)}$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk\, a(k)\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)e^{i(kx-\omega_k t)}$$

Poiché $\hbar\omega = \hbar^2 k^2/(2m)$.

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

Equazione di Schrödinger per la particella libera.

- Contrariamente al caso classico ψ è complessa.

- Equazione differenziale al primo ordine nel tempo.

- Basta definire $\psi(x, t = 0)$ per conoscere ψ ad ogni tempo.

$$\psi(x, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} dk\, a(k)\, e^{ikx}$$

Equazione di continuità

$$\psi^* \left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \psi = 0 \;\; ; \;\; \psi \left[-i\hbar\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \right] \psi^* = 0$$

Sottraggo

$$i\hbar \left[\psi^* \frac{\partial}{\partial t}\psi + \psi \frac{\partial}{\partial t}\psi^* \right] + \frac{\hbar^2}{2m} \left[\psi^* \frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi - \psi \frac{\partial^2}{\partial x^2}\psi^* \right] = 0$$

Divido per $i\hbar$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\psi^*\psi) - \frac{i\hbar}{2m}\frac{\partial}{\partial x} \left[\psi^* \frac{\partial}{\partial x}\psi - \psi \frac{\partial}{\partial x}\psi^* \right] = 0$$

Equazione di continuità

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial J_x}{\partial x} = 0$$

con densità e corrente definite come

$$\rho = |\psi|^2 \;\; ; \;\; J_x = -\frac{i\hbar}{2m} \left[\psi^* \frac{\partial}{\partial x}\psi - \psi \frac{\partial}{\partial x}\psi^* \right]$$

ψ è limitata $\psi(x = \pm\infty) \to 0$.

Integro l'equazione di continuità

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, \rho(x,t) = - \int_{-\infty}^{\infty} dx\, \frac{\partial J_x}{\partial x}$$

$$= \; -\Big[J_x(x,t) \Big]_{-\infty}^{\infty} = \frac{\hbar}{i2m} \left[\psi^* \frac{\partial}{\partial x}\psi - \psi \frac{\partial}{\partial x}\psi^* \right]_{-\infty}^{\infty} = 0$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, \rho(x,t) \quad \text{costante nel tempo}$$

Interpretazione probabilistica di $\rho(x,t) = |\psi|^2$ conservata.

Definisco le condizioni iniziali

$$\langle x, 0|\psi\rangle \equiv \psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk\, a(k)\, e^{ikx}$$

dove ho usato la costante $\sqrt{2\pi}$, da cui

$$\langle k, 0|\psi\rangle \equiv \psi(k, 0) = a(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, \psi(x, 0)\, e^{-ikx}$$

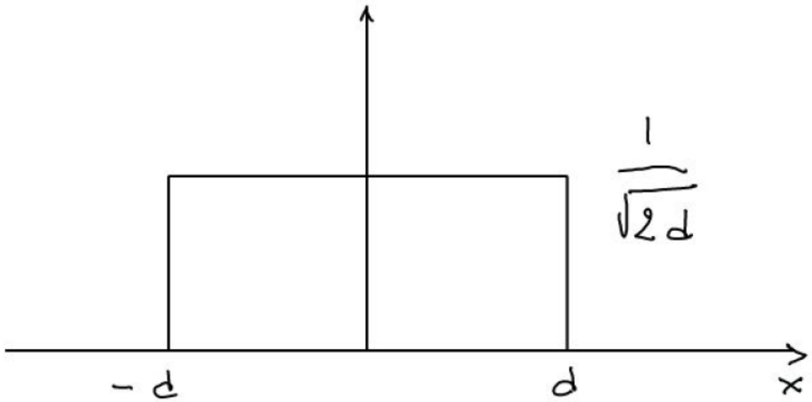
Passaggio da una rappresentazione all'altra.

$$\psi(x) = \sum_k \langle x|k\rangle \langle k|\psi\rangle = \sum_k \langle x|k\rangle\, a(k) \to \sum_k \langle x|k\rangle \equiv \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk\, e^{ikx}$$

$$a(k) = \sum_x \langle k|x\rangle \langle x|\psi\rangle = \sum_x \langle x|k\rangle^* \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx\; e^{-ikx}\, \psi(x)$$

$|a(k)|^2$ è la probabilità di trovare la particella con impulso compreso tra $\hbar k$ e $\hbar(k + dk)$.

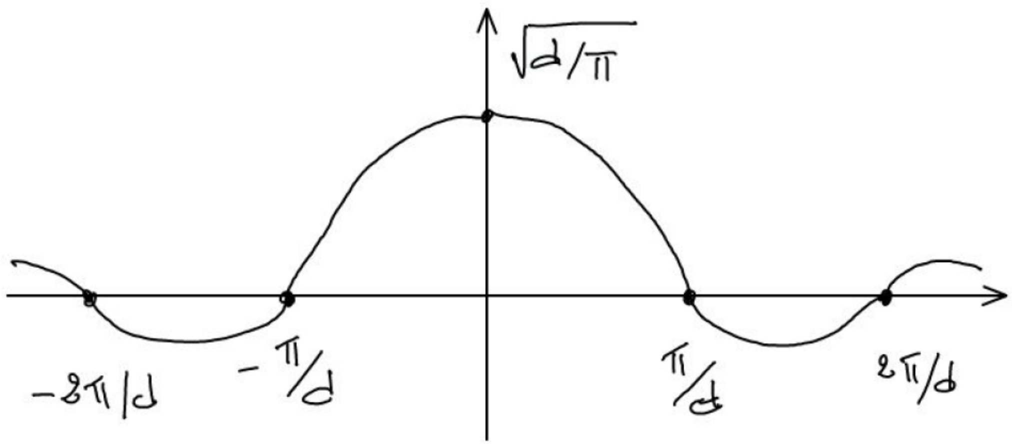
Esempio



$$\psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2d}} \;\; ; \;\; -d \le x \le d$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, |\psi(x,0)|^2 = \frac{1}{2d}\int_{-d}^{d} dx = 1$$

$$\begin{aligned} a(k) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\frac{1}{\sqrt{2d}}\int_{-d}^{d} dx e^{-ikx} = \frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{\pi d}}\frac{1}{-ik}\left(e^{-ikd} - e^{ikd}\right) \\ &= \sqrt{\frac{d}{\pi}}\,\frac{1}{kd}\,\frac{1}{i2}\left(e^{-ikd} - e^{ikd}\right) = \sqrt{\frac{d}{\pi}}\frac{\sin(kd)}{kd} = \sqrt{\frac{d}{\pi}} j_0(kd) \end{aligned}$$



$\Delta x = 2d$; $\Delta k = \pi/d$; $\Delta x \Delta k = 2\pi$;$\Delta x \Delta p \simeq 2\hbar$

Principio di indeterminazione.

Principio di indeterminazione di Heisenberg

Dimostrazione più generale.

Disuguaglianza di Schwartz.

$$|\langle f|g\rangle| \leq \sqrt{|\langle f|f\rangle|}\sqrt{|\langle g|g\rangle|}$$

Operatore dispersione di un operatore hermitiano A

$$\delta A = A - \langle A\rangle$$

Valor medio al quadrato

$$\langle(\delta A)^2\rangle = \langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2 \geq 0$$

Se lo stato $|\rangle$ è autostato di A con autovalore a

$$\langle(\delta A)^2\rangle = a^2 - a^2 = 0$$

Dimostro che per due operatori hermitiani A e B

$$\langle(\delta A)^2\rangle \langle(\delta B)^2\rangle \geq \frac{1}{4}\Big| \langle[A,B]\rangle \Big|^2$$

Definisco $\delta A \, |\psi\rangle \equiv |\phi_A\rangle$ e, analogamente, $\delta B \, |\psi\rangle \equiv |\phi_B\rangle$.

$$\langle(\delta A)^2\rangle \langle(\delta B)^2\rangle = \langle\phi_A|\phi_A\rangle \langle\phi_B|\phi_B\rangle$$

$$\text{Schwartz} \;\; \geq \Big| \langle\phi_A|\phi_B\rangle \Big|^2 = \Big| \langle\delta A \delta B\rangle \Big|^2$$

$$[\delta A, \delta B] = \delta A \delta B - \delta B \delta A = [A - \langle A\rangle][B - \langle B\rangle] - [B - \langle B\rangle][A - \langle A\rangle]$$

$$\begin{aligned} &= AB - \langle A\rangle B - A\langle B\rangle + \langle A\rangle\langle B\rangle - \Big(BA - \langle B\rangle A - B\langle A\rangle + \langle A\rangle\langle B\rangle\Big) \\ &= AB - BA = [A,B] \end{aligned}$$

$$\langle\delta A \delta B\rangle = \frac{1}{2}\langle[\delta A, \delta B]\rangle + \frac{1}{2}\langle\{\delta A, \delta B\}\rangle$$

$$= \frac{1}{2}\langle\delta A \delta B - \delta B \delta A + \delta A \delta B + \delta B \delta A\rangle$$

$$\Big|\langle\delta A\delta B\rangle\Big|^2=\Big|\frac{1}{2}\langle[\delta A,\delta B]\rangle+\frac{1}{2}\langle\{\delta A,\delta B\}\rangle\Big|^2$$

$$=\ \left(\frac{1}{2}\langle[\delta A,\delta B]\rangle+\frac{1}{2}\langle\{\delta A,\delta B\}\rangle\right)^+\left(\frac{1}{2}\langle[\delta A,\delta B]\rangle+\frac{1}{2}\langle\{\delta A,\delta B\}\rangle\right)$$

$$=\ \frac{1}{4}\Big\{|\langle[\delta A,\delta B]\rangle|^2+\langle[\delta A,\delta B]\rangle^+\langle\{\delta A,\delta B\}\rangle$$

$$+\langle\{\delta A,\delta B\}\rangle^+\langle[\delta A,\delta B]\rangle+|\langle\{\delta A,\delta B\}|^2\rangle\Big\}$$

Poiché A e B sono hermitiani

$$[\delta A,\delta B]^+=[A,B]^+=[B^+,A^+]=-[A,B]$$

$$\{\delta A,\delta B\}^+=\{\delta B^+,\delta A^+\}=\{\delta B,\delta A\}=\{\delta A,\delta B\}$$

$$\langle(\delta A)^2\rangle\langle(\delta B)^2\rangle=\Big|\langle\delta A\delta B\rangle\Big|^2$$

$$=\ \frac{1}{4}\Big\{|\langle[A,B]\rangle|^2-\langle[A,B]\rangle\langle\{\delta A,\delta B\}\rangle+\langle\{\delta A,\delta B\}\rangle\langle[A,B]\rangle+|\langle\{\delta A,\delta B\}|^2\rangle\Big\}$$

$$=\ \frac{1}{4}\Big\{|\langle[A,B]\rangle|^2+|\langle\{\delta A,\delta B\}\rangle|^2\Big\}\geq\frac{1}{4}|\langle[A,B]\rangle|^2$$

Principio di indeterminazione generalizzato.

Postulato 7

Postulato sull'impulso

- L'impulso di una particella è rappresentato da un operatore che nello spazio delle coordinate assume l'espressione

$$\mathbf{p} = -i\hbar\nabla \;\; ; \;\; p_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \;\; ; \;\; p_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y} \;\; ; \;\; p_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$$

Dall'equazione di Schrödinger:

$$E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \;\; ; \;\; E = \frac{p^2}{2m} \to (-i\hbar\nabla)^2\frac{1}{2m} = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla^2$$

Proprietà

$$[p_i, p_j] = 0 \;\; ; \;\; p_i p_j = p_j p_i \;\; ; \;\; -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial x_j \partial x_i}$$

$$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{i,j}$$

Per $i \neq j$

$$-i\hbar\left(x_i\frac{\partial}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j}x_i\right) = 0$$

Per $i = j = x$

$$[x, p_x]\psi = x\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi - \left[-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(x\psi)\right] = -i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x} + i\hbar\psi + i\hbar x\frac{\partial\psi}{\partial x} = i\hbar\psi$$

Applico il principio di indeterminazione. $\Delta x = \sqrt{\langle(\delta x)^2\rangle}$ e $\Delta p_x = \sqrt{\langle(\delta p_x)^2\rangle}$

$$(\Delta x\Delta p_x)^2 \geq \frac{1}{4}|\langle[x, p_x]\rangle|^2 \Rightarrow (\Delta x\Delta p_x)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4}$$

Principio di indeterminazione di Heisenberg.

Pacchetto d'onda gaussiano $\alpha > 0$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad ;$$

Dimostrazione

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy\, e^{-\alpha(x^2+y^2)} = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\alpha x^2} \int_{-\infty}^{\infty} dy\, e^{-\alpha y^2} = \mathcal{I}^2 \quad ,$$

usiamo coordinate polari sul piano

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dy f(x,y) = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} dr\, r\, f(r,\theta) \quad .$$

Nel nostro caso

$$\mathcal{I}^2 = \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\infty} dr\, r\, e^{-\alpha r^2} \quad .$$

Facendo un cambio di variabile $\xi = \alpha r^2$, quindi $d\xi = 2\alpha r dr$, otteniamo

$$\mathcal{I}^2 = 2\pi \frac{1}{2\alpha} \int_0^{\infty} d\xi\, e^{-\xi} = \frac{\pi}{\alpha} \quad ,$$

quindi

$$\mathcal{I} = \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad .$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\alpha x^2+\beta x} \equiv I(\alpha,\beta) = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}}$$

$$-\alpha x^2 + \beta x = -\alpha\left(x - \frac{\beta}{2\alpha}\right)^2 + \frac{\beta^2}{4\alpha}$$

$$I(\alpha,\beta) = e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}} \int_{-\infty}^{\infty} dx\, e^{-\alpha\left(x-\frac{\beta}{2\alpha}\right)^2} = e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}} \int_{-\infty}^{\infty} dy\, e^{-\alpha y^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}}$$

$$\begin{aligned}
\psi(x) &= \int_{-\infty}^{\infty} dk\, a(k) e^{ikx} = \int_{-\infty}^{\infty} dk\, A e^{-\Delta^2(k-k_0)^2} e^{ikx} \\
&= A e^{-\Delta^2 k_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} dk\, e^{-\Delta^2 k^2 + (ix+2\Delta^2 k_0)k} = A e^{-\Delta^2 k_0^2} \int_{-\infty}^{\infty} dk\, e^{-\alpha k^2 + \beta k} \\
&= A e^{-\Delta^2 k_0^2} \sqrt{\frac{\pi}{\Delta^2}} e^{-\frac{x^2}{4\Delta^2}} e^{-\Delta^2 k_0^2} e^{ik_o x} = A\sqrt{\frac{\pi}{\Delta^2}} e^{ik_o x} e^{-\frac{x^2}{4\Delta^2}}
\end{aligned}$$

Equazione di Schrödinger in un potenziale

Principio di corrispondenza.

$$\mathbf{p} \to -i\hbar\nabla \quad ; \quad E \to i\hbar\frac{\partial}{\partial t}$$

Classicamente, per la definizione di hamiltoniana

$$H(\mathbf{r}) \equiv E = T + V(\mathbf{r})$$

Quantisticamente

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

Postulato 8

Postulato sull'evoluzione temporale dello stato

- L'evoluzione temporale di un vettore di stato è data da

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t) = H\psi(\mathbf{r},t)$$

H è un operatore hermitiano. $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = 1$

$$\begin{aligned} 0 &= i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi(t)|\right)|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle\right) \\ &= \langle\psi(t)| - H^{+} + H\,|\psi(t)\rangle \end{aligned}$$

che implica $H^{+} = H$ poiché $|\psi(t)\rangle$ è arbitrario.

Due diverse evoluzioni temporali:

a) Schrödinger deterministica

b) Collasso della funzione d'onda, immediato e probabilistico.

Soluzioni stazionarie

Se H è indipendente dal tempo l'equazione di Schrödinger ammette soluzioni del tipo

$$\psi(x,t) = \phi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(x,t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\phi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et} = i\hbar\left(\frac{-i}{\hbar}\right)E\phi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et} = H\phi(x)e^{-\frac{i}{\hbar}Et}$$

$E\phi(x) = H\phi(x)$ con E autovalore dell'energia.

$$\boxed{\left(\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right)\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r})}$$

Equazione di Schrödinger indipendente dal tempo

Rappresentazioni

- Schrödinger

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_S(t)\rangle = H|\psi_S(t)\rangle \quad ; \quad |\psi_S(t)\rangle = e^{\frac{-i}{\hbar}H(t-t_0)}|\psi_S(t_0)\rangle$$

- Heisenberg

$$|\psi_H(t)\rangle = e^{\frac{i}{\hbar}Ht}|\psi_S(t)\rangle$$

trasformazione unitaria

$$|\psi_S(t)\rangle = e^{\frac{-i}{\hbar}Ht}|\psi_H(t)\rangle$$

Evoluzione temporale

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_H(t)\rangle &= i\hbar\left(\frac{i}{\hbar}H\right)e^{\frac{i}{\hbar}Ht}|\psi_S(t)\rangle + e^{\frac{i}{\hbar}Ht}i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi_S(t)\rangle \\ = &\quad -He^{\frac{i}{\hbar}Ht}|\psi_S(t)\rangle + e^{\frac{i}{\hbar}Ht}H|\psi_S(t)\rangle = 0 \end{aligned}$$

$|\psi_H(t)\rangle$ indipendente dal tempo.

Operatori

$$\langle\psi_S(t)|O_S|\psi_S(t)\rangle = \langle\psi_H(t)|O_H|\psi_H(t)\rangle \quad ; \quad O_H = e^{\frac{i}{\hbar}Ht} O_S e^{\frac{-i}{\hbar}Ht}$$

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}O_H &= -He^{\frac{i}{\hbar}Ht}O_S e^{\frac{-i}{\hbar}Ht} + e^{\frac{i}{\hbar}Ht}O_S H e^{\frac{-i}{\hbar}Ht} \\ &= -H\,O_H + O_H H = [O_H, H] \end{aligned}$$

In generale O_H e H non commutano.
Nel caso commutino O_H è una costante del moto.

Ovviamente per H indipendente dal tempo

$$[H, H] = 0$$

Conservazione dell'energia.

Indeterminazione tempo-energia

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t_0)\rangle = E\,|\psi(t_0)\rangle \quad ; \quad |\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar}E(t-t_0)}\,|\psi(t_0)\rangle$$

$$\begin{aligned}
& i\hbar\frac{d}{dt}\langle\psi(t)|A(t)|\psi(t)\rangle \\
= \;& \left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\langle\psi(t)|\right]A(t)\,|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t}A(t)\right]|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|\,A(t)\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle\right] \\
= \;& -\langle\psi(t)|HA(t)|\psi(t)\rangle + i\hbar\,\langle\psi(t)|\,\frac{\partial A(t)}{\partial t}\,|\psi(t)\rangle + \langle\psi(t)|A(t)H|\psi(t)\rangle \\
= \;& \langle\psi(t)|\Big[A(t),H\Big]|\psi(t)\rangle + i\hbar\,\langle\psi(t)|\,\frac{\partial A(t)}{\partial t}\,|\psi(t)\rangle
\end{aligned}$$

Per un sistema conservativo $H(t) = H$

$$\langle\psi(t)|\Big[A(t),H\Big]|\psi(t)\rangle = \langle\psi(t)|A(t)|\psi(t)\rangle\,E - E\,\langle\psi(t)|A(t)|\psi(t)\rangle = 0$$

Relazione di indeterminazione

$$\langle \delta A \rangle \langle \delta B \rangle \geq \frac{1}{2} \left| \langle \left[A, B \right] \rangle \right|$$

Considero $B = H$

$$\langle \delta A \rangle \langle \delta H \rangle \geq \frac{1}{2} \left| \langle \left[A, H \right] \rangle \right| = \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d}{dt} \langle A(t) \rangle - \langle \frac{\partial A(t)}{\partial t} \rangle \right|$$

Se $A(t)$ indipendente dal tempo

$$\langle \delta A \rangle \langle \delta H \rangle \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d}{dt} \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle \right|$$

$\langle \delta A \rangle$ è l'indeterminazione sulla misura di A.

$\frac{d}{dt} \langle \psi(t) | A | \psi(t) \rangle$ è la variazione nel tempo del valor medio, cioè la velocità di cambiamento del valor medio.

$$\langle \tau(A) \rangle \equiv \frac{\langle \delta A \rangle}{\left| \frac{d}{dt} \langle \psi(t)|A|\psi(t) \rangle \right|}$$

è l'intervallo di tempo, partendo da t, perché la media della distribuzione dei valori di A si modifichi della quantità $\langle \delta A \rangle$.

- Se A è una costante del moto $\langle \tau(A) \rangle \to \infty$
- Se $|\psi(t)\rangle$ è autostato di A; $\langle \tau(A) \rangle \to \frac{0}{0}$ ma consideriamo $\langle \tau(A) \rangle \to \infty$.
- Per tutti gli osservabili indipendenti dal tempo possiamo considerare il minimo dei tempi

$$\langle \tau_{\text{min}} \rangle \equiv \text{min}\left\{ \langle \tau(A) \rangle \right\}$$

questo è un tempo caratteristico del sistema, indipendente da A. Utilizzando l'espressione di indeterminazione precedente

$$\left\{ \frac{\langle \delta A \rangle}{\left| \frac{d}{dt} \langle \psi(t)|A|\psi(t) \rangle \right|} \right\}_{\text{min}} \langle \delta H \rangle = \langle \tau_{\text{min}} \rangle \langle \delta H \rangle \geq \frac{\hbar}{2}$$

Relazione di indeterminazione energia-tempo.

In sistemi con stati stazionari $\langle \delta H \rangle \to 0$ quindi $\langle \tau_{\text{min}} \rangle \to \infty$.

Il tempo t non è un osservabile del sistema fisico in oggetto, ma un parametro. Non esiste un operatore che lo descriva.
Relatività.

Esempio.

$|\psi(t_0)\rangle = c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle$; $H|\phi_1\rangle = E_1|\phi_1\rangle$; $H|\phi_2\rangle = E_2|\phi_2\rangle$; $E_1 \neq E_2$; $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$

$$|\psi(t)\rangle = c_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1\tau}|\phi_1\rangle + c_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2\tau}|\phi_2\rangle \quad ; \quad \tau = t - t_0$$

A osservabile indipendente dal tempo.
Probabilità di misurare l'autovalore a_n di A al tempo t.

$$\begin{aligned}
& \mathcal{P}(a_n;t) = |\langle a_n|\psi(t)\rangle|^2 = \langle \psi(t)|a_n\rangle \langle a_n|\psi(t)\rangle \\
= \ & \left[c_1^* e^{\frac{i}{\hbar}E_1\tau}\langle \phi_1|a_n\rangle + c_2^* e^{\frac{i}{\hbar}E_2\tau}\langle \phi_2|a_n\rangle\right]\left[c_1 e^{-\frac{i}{\hbar}E_1\tau}\langle a_n|\phi_1\rangle + c_2 e^{-\frac{i}{\hbar}E_2\tau}\langle a_n|\phi_2\rangle\right] \\
= \ & |c_1|^2|\langle a_n|\phi_1\rangle|^2 + |c_2|^2|\langle a_n|\phi_2\rangle|^2 + 2Re\left[c_1 c_2^* e^{-\frac{i}{\hbar}(E_1-E_2)\tau}\langle a_n|\phi_1\rangle\langle a_n|\phi_2\rangle^*\right]
\end{aligned}$$

La probabilità oscilla tra i due estremi con pulsazione $(E_1 - E_2)/\hbar$.

Postulato 8

Postulato dell'hamiltoniana

- Principio di corrispondenza. H in M.Q. si ottiene dall'espressione classica sostituendo alle coordinate generalizzate q_i e p_i i rispettivi operatori.

Regole di commutazione

$$[q_j, q_k] = 0 \;\; ; \;\; [p_j, p_k] = 0 \;\; ; \;\; [q_j, p_k] = i\hbar\delta_{jk}$$

L'equazione di Schrödinger per N particelle ha l'espressione:

$$\begin{aligned} H\,|\Psi\rangle &= (T+V)\,|\Psi\rangle = \left[\sum_{a=1,N} -\frac{i\hbar^2\nabla_a^2}{m_a} + V(q_1\cdots q_N)\right]\Psi(q_1,\cdots,q_N) \\ &= E\Psi(q_1,\cdots,q_N) \end{aligned}$$

dove q indica l'insieme dei numeri quantici che definiscono completamente la particella, oltre alla posizione $\mathbf{r}$ anche lo spin e, eventualmente, altri numeri quantici.

Consideriamo il caso di una sola particella.

$$\nabla^2\psi(\mathbf{r}) + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - V(\mathbf{r})\right]\psi(\mathbf{r}) = 0$$

Equazione differenziale del tipo Sturm-Liouville.

Le richieste di interpretazione fisica impongono di selezionare soluzioni che hanno delle caratteristiche particolari.
- Le soluzioni ψ e le loro derivate prime devono essere continue su tutto il dominio, altrimenti la derivata seconda non esisterebbe. Questo anche se $V(\mathbf{r})$ è discontinuo.
- ψ deve essere quadrato sommabile.

Mostrerò che: per $E < 0$ $\psi(\mathbf{r})$ è confinata nello spazio e solo specifici valori di E sono soluzioni fisicamente accettabili, ovvero sono soluzione del problema agli autovalori,
per $E > 0$ $\psi(\mathbf{r})$ non è confinata nello spazio e la quadrato sommabilità è ottenuta utilizzando il pacchetto d'onda.

L'equazione di Schrödinger è definita su tutto lo spazio, quindi ψV è finito $\forall \mathbf{r}$.
Nel caso in cui $V(\mathbf{r}) \to \infty$ si ha che $\psi \to 0$.

L'operatore

$$T = \sum_{a=1,N} -\frac{i\hbar^2 \nabla_a^2}{m_a}$$

corrisponde all'energia cinetica. I suoi autovalori non sono negativi.
a) I vari termini della somma commutano tra loro poiché le coordinate sono differenti.
b) Ogni termine è il quadrato di un operatore hermitiano $\mathbf{p}_a = -i\hbar\nabla_a$. Gli autovalori di un operatore hermitiano sono reali, il loro quadrato è un numero positivo definito.

-Se V_{min} è il valore minimo di $V(\mathbf{r})$ allora $E \geq V_{\text{min}}$.

$$E = \langle H \rangle = \langle T \rangle + \langle V \rangle \geq \langle V \rangle \geq V_{\text{min}}$$

- Se ψ è soluzione, lo è anche $c\psi$ dove c è una costante che viene definita dalla normalizzazione.

- Se per un valore di E ci sono varie soluzioni degeneri, ψ_α, ogni combinazione lineare di queste soluzioni è soluzione.

$$H\psi_\alpha = E\psi_\alpha \ ; \ H\psi_\beta = E\psi_\beta \ ; \ \Psi_{\alpha,\beta} = A\psi_\alpha + B\psi_\beta$$
$$H\Psi_{\alpha,\beta} = H(A\psi_\alpha + B\psi_\beta) = AH\psi_\alpha + BH\psi_\beta = EA\psi_\alpha + BE\psi_\beta = E\Psi_{\alpha,\beta}$$

Se V è reale l'equazione di Schrödinger contiene solo termini reali, quindi le soluzioni ψ possono essere scritte come funzioni reali.
Le parti reali ed immaginarie di una generale soluzione sono entrambe soluzioni, quindi possono essere combinate in una particolare soluzione lineare che sia puramente reale.

Invarianza per inversione temporale (*time-reversal*)

Ipotizzo che V sia indipendente dal tempo.

Considero l'equazione

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(q,t) = (T+V)\psi(q,t)$$

la riscrivo sostituendo t con $-t$ e facendone il complesso coniugato

$$-i\hbar\frac{\partial}{\partial(-t)}\psi^*(q,-t) = (T+V)\psi^*(q,-t)$$

$\psi(q,t)$ e $\psi^*(q,-t)$ soddisfano la stessa equazione,

$$\psi(q,t) = \psi^*(q,-t)$$

Non vengono alterati i valori di aspettazione $\langle\Omega\rangle$ quindi le probabilità dei risultati.

Separabilità delle variabili.

Se

$$H = H_1 + H_2 \text{ con } [H_1, H_2] = 0$$

una soluzione è

$$|\psi_{12}\rangle = |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle \quad ; \quad H_1 |\psi_1\rangle = E_1 |\psi_1\rangle \quad ; \quad H_2 |\psi_2\rangle = E_2 |\psi_2\rangle$$

$$\begin{aligned} H |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle &= H_1 |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle + H_2 |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle = E_1 |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle + E_2 |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle \\ &= (E_1 + E_2) |\psi_1\rangle |\psi_2\rangle \end{aligned}$$