Elettronica dello Stato Solido
Lezione 5: L'equazione di Schrödinger

Daniele Ielmini

DEIB – Politecnico di Milano

daniele.ielmini@polimi.it

Outline

- Argomenti qualitativi per ‘dedurre‘ l’equazione di Schrödinger
- Interpretazione della funzione d’onda
  - Valori d’aspettazione
  - Operatori
  - Flusso di probabilità
- Equazione tempo-indipendente
  - Autovalori
  - Autofunzioni
- Conclusioni

Dopo DeBroglie

- DeBroglie (1924): ogni particella si comporta anche da onda (diffrazione, interferenza)
- Come ricavare la funzione d'onda Ψ? Come trattare il caso più generale di una lunghezza d'onda variabile (potenziale variabile)?
- Schrödinger (1926): equazione della funzione d'onda
- Born (1927): interpretazione probabilistica della funzione d'onda

Argomento qualitativo – 1

1. L'equazione deve essere alle derivate parziali di Ψ (simile a Newton e Maxwell)
2. Deve essere consistente con il postulato di DeBroglie: $\lambda = h/p$ e $\nu = E/h$
3. Deve essere consistente con $E = mv^2/2 + V$
4. Per V = const (non ci sono forze applicate, particella libera) deve ammettere la soluzione λ = const e ν = const
5. Deve essere lineare nella funzione d'onda Ψ (per ammettere effetti di interferenza/diffrazione tra onde indipendenti) cioè se Ψ_1 e Ψ_2 sono soluzioni anche $a_1\Psi_1+a_2\Psi_2$ è soluzione → l'equazione deve solo contenere termini lineari in Ψ

Argomento qualitativo – 2

- L'energia totale risulta:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x,t) = \frac{h^2}{2m\lambda^2} + V(x,t) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(x,t) = h\nu = \hbar\omega$$

- Dove abbiamo usato:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\omega = 2\pi\nu$$

Particella libera

- Se $V = V_0 = \text{const}$ allora:

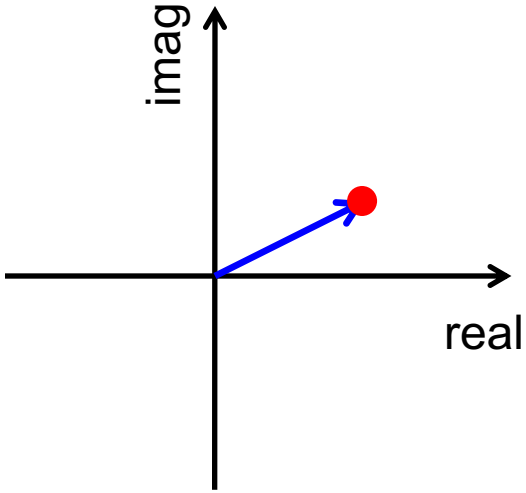
$$\frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}^2}{2\boldsymbol{m}} + \boldsymbol{V}_0 = \hbar\omega$$

- Immaginiamo che l'equazione sia:

$$\frac{\hbar^2 \boldsymbol{k}^2}{2\boldsymbol{m}} \Psi + \boldsymbol{V}_0 \Psi = \hbar\omega \Psi$$

Dove la soluzione è sinusoidale

$\Psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)}$



Relazioni tra Ψ e derivate parziali

- Notiamo che valgono le seguenti relazioni tra Ψ e le sue derivate parziali:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} = \frac{\partial A e^{i(kx-\omega t)}}{\partial x} = ikAe^{i(kx-\omega t)} = ik\Psi$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{\partial ikAe^{i(kx-\omega t)}}{\partial x} = -k^2 Ae^{i(kx-\omega t)} = -k^2\Psi$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\partial Ae^{i(kx-\omega t)}}{\partial t} = -i\omega Ae^{i(kx-\omega t)} = -i\omega\Psi$$

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\Psi + V_0\Psi = \hbar\omega\Psi \quad \rightarrow \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + V_0\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}$$

Equazione di Schrödinger

- Schrödinger (1926):
- 1D $$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}+V(x,t)\right)\Psi(x,t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(x,t)}{\partial t}$$
- 2D, 3D $$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r},t)\right)\Psi(\vec{r},t)=i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t}$$
- Esempio: verifica linearità

Difficoltà: Ψ complessa

- Ψ è generalmente una funzione complessa, perché l'equazione di Schrödinger lega la derivata seconda nello spazio alla derivata prima nel tempo
- Non può rappresentare una grandezza reale (e.g. ampiezza del campo elettrico nella radiazione EM, ampiezza vibrazione nella corda, etc.)
- Significato fisico della funzione d'onda?

Outline

- Argomenti qualitativi per ‘dedurre‘ l’equazione di Schrödinger
- Interpretazione della funzione d’onda
  - Valori d’aspettazione
  - Operatori
  - Flusso di probabilità
- Equazione tempo-indipendente
  - Autovalori
  - Autofunzioni
- Conclusioni

Interpretazione fisica di Ψ

- Postulato di Born (1927): la densità di probabilità di trovare una particella di funzione d'onda Ψ nel punto x nell'istante t è $P(x,t) = |\Psi(x,t)|^2 = \Psi^*(x,t)\Psi(x,t)$
- Nota: $P(x,t) = |\Psi(x,t)|^2$ è reale
- Nota: deve essere:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})|^2 \, \boldsymbol{dx} = 1 \qquad \text{(1D)}$$

$$\int |\Psi(\vec{\boldsymbol{r}},\boldsymbol{t})|^2 \, \boldsymbol{d}^3\vec{\boldsymbol{r}} = 1 \qquad \text{(3D)}$$

Approccio probabilistico

- L'equazione di Schrödinger e la sua soluzione (la funzione d'onda) non sono in grado di fornire una previsione deterministica del moto della particella
- Cioè non è possibile prevedere precisamente la posizione della particella in funzione del tempo, solo la probabilità di trovarla entro un certo volume in un certo istante
- La funzione d'onda è prevedibile deterministicamente, ma l'informazione che essa può dare è solo probabilistica
- Ciò è consistente con il principio di indeterminazione (Heisenberg) $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar/2$

Valore d'aspettazione

- La funzione d'onda non permette in generale di misurare con precisione le grandezze (e.g. posizione, momento, momento angolare) di una particella
- È possibile però calcolare il valore d'aspettazione, cioè il valore medio tra N misure (N→∞) di una certa grandezza
- Ad esempio, ecco alcuni valori d'aspettazione :

$$< \boldsymbol{x} >= \int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{x} \left|\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})\right|^2 \boldsymbol{dx} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})\boldsymbol{x}\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})\boldsymbol{dx}$$

$$< \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}) >= \int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x}) \left|\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})\right|^2 \boldsymbol{dx} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})\boldsymbol{f}(\boldsymbol{x})\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})\boldsymbol{dx}$$

Valore d'aspettazione di p_x

- Possiamo valutare allo stesso modo $<p_x>$?

$$< \boldsymbol{p_x} >= \int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{p_x} \left|\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})\right|^2 \boldsymbol{dx} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t}) \boldsymbol{p_x} \Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t}) \boldsymbol{dx}$$

- Per fare ciò servirebbe un modo per rappresentarlo in funzione di x e t, cioè la funzione $p_x(x,t)$
- Ma il principio di indeterminazione esclude che si riesca a trovare tale legge (se no, noto precisamente x sarebbe possibile trovare precisamente anche p_x infrangendo l'indeterminazione!)

Operatore momento

- Notiamo però che per la funzione di particella libera $\Psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)}$

vale: $\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x,t) = ikAe^{i(kx-\omega t)} = ik\Psi(x,t) = i\frac{p_x}{\hbar}\Psi(x,t)$

quindi $p_x\Psi(x,t) = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x,t)$ $\quad Ax = \lambda x$

cioè moltiplicare per p_x è come applicare l'*operatore* $-i\hbar\partial/\partial x$

Quindi il valore d'aspettazione si ottiene come

$$< p_x >= \int_{-\infty}^{+\infty} p_x \left|\Psi(x,t)\right|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x,t)\left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\right)\Psi(x,t)dx$$

Osservazione di simmetria

- Se invece lavoriamo con il complesso coniugato: $\Psi^*(x,t) = Ae^{-i(kx-\omega t)}$

vale: $\frac{\partial}{\partial x}\Psi^*(x,t) = -ikAe^{-i(kx-\omega t)} = -ik\Psi^*(x,t) = -i\frac{p_x}{\hbar}\Psi^*(x,t)$

quindi $p_x\Psi^*(x,t) = i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\Psi^*(x,t)$

ed infine: $< p_x >= \int_{-\infty}^{+\infty} p_x \left|\Psi(x,t)\right|^2 dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x,t) i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\Psi^*(x,t) dx$

Nota: le due espressioni per $<p_x>$ sono equivalenti! Verifica: calcolare il coniugato $<p_x>^*=<p_x>$

Operatore energia totale

- Analogamente, per la funzione di particella libera $\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t}) = \boldsymbol{A}\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{i}(\boldsymbol{kx}-\omega\boldsymbol{t})}$

vale: $\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{t}}\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t}) = -\boldsymbol{i}\omega\boldsymbol{A}\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{i}(\boldsymbol{kx}-\omega\boldsymbol{t})} = -\boldsymbol{i}\omega\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t}) = -\boldsymbol{i}\frac{\boldsymbol{E}}{\hbar}\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})$

quindi $\boldsymbol{E}\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t}) = \boldsymbol{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{t}}\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})$

cioè moltiplicare per E è come applicare l'operatore iħ∂ /∂t

Quindi il valore d'aspettazione si ottiene come

$$< \boldsymbol{E} >= \int_{-\infty}^{+\infty} \boldsymbol{E}\left|\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})\right|^2 \boldsymbol{dx} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})\left(\boldsymbol{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{t}}\right)\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})\boldsymbol{dx}$$

Equazione operatoriale

- Se applico due volte l'operatore p_x ottengo:

$$\boldsymbol{p}_{\boldsymbol{x}}^2\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t}) = -\hbar^2\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{x}^2}\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})$$

così definisco l'operatore energia cinetica:

$$\frac{\boldsymbol{p}_{\boldsymbol{x}}^2}{2\boldsymbol{m}}\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t}) = -\frac{\hbar^2}{2\boldsymbol{m}}\frac{\partial^2}{\partial \boldsymbol{x}^2}\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})$$

Nell'espressione $E=p_x^2/(2m)+V$ sostituisco gli operatori:

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

Che è equivalente all'equazione di Schrödinger. Quindi le relazioni $p_x \rightarrow -i\hbar\partial/\partial x$ e $E \rightarrow i\hbar\partial/\partial t$ sono equivalenti ad affermare l'equazione di Schrödinger, che ha validità generale (non solo per le funzioni armoniche)

Formula generale

- In generale, per ogni funzione di posizione e momento $f(x,p_x,t)$, il valore di aspettazione è dato da:

$$< \boldsymbol{f}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{p_x},\boldsymbol{t}) >= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t}) \boldsymbol{f}\left(\boldsymbol{x}, -\boldsymbol{i}\hbar\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}, \boldsymbol{t}\right) \Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t}) \boldsymbol{dx}$$

- Quindi dalla funzione d'onda si riesce ad ottenere:
  - La distribuzione di probabilità
  - Il valore d'aspettazione di ogni $f(x,p_x,t)$

Commutazione di operatori

- Definizione operatore $\hat{O}$, esempio: $\hat{x} = x$

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

- Gli operatori in generale non commutano, ad esempio:

$$\left(\hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x}\right)\Psi(x,t) = -i\hbar x \frac{\partial}{\partial x}\Psi(x,t) + i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\left(x\Psi(x,t)\right) = i\hbar\Psi(x,t)$$

- Quindi il commutatore $\left[x, p_x\right] = \hat{x}\hat{p}_x - \hat{p}_x\hat{x} = i\hbar$
- Esempio: calcolare $[p_x,E]$ e $[x,E]$

Conservazione delle particelle

- Come varia la densità di probabilità della particella con il tempo?

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\Psi^*(x,t)\Psi(x,t)\right) = \Psi^*(x,t)\frac{\partial}{\partial t}\Psi(x,t) + \Psi(x,t)\frac{\partial}{\partial t}\Psi^*(x,t)$$

- Notando che

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

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

$$= \frac{\hbar}{2mi}\left(-\Psi^*(x,t)\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi(x,t) + \Psi(x,t)\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi^*(x,t)\right)$$

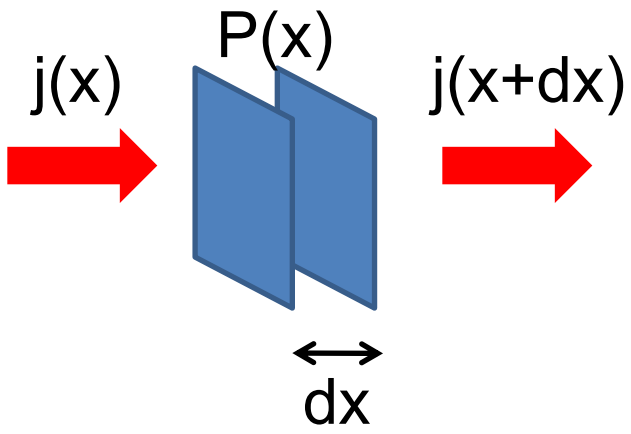
$$= -\frac{\hbar}{2mi}\frac{\partial}{\partial x}\left(\Psi^*(x,t)\frac{\partial}{\partial x}\Psi(x,t) - \Psi(x,t)\frac{\partial}{\partial x}\Psi^*(x,t)\right) = -\frac{\partial}{\partial x}j$$

Flusso di probabilità

- Flusso definito come:

$$\boldsymbol{j} = \frac{\hbar}{2\boldsymbol{mi}}\left(\Psi^*(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t}) - \Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\Psi^*(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})\right)$$

- È tale che $-\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\boldsymbol{j} = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{t}}\left(\Psi^*(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})\Psi(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t})\right)$
- La precedente è equivalente all'equazione di continuità:



$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}) - \boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}+\boldsymbol{dx}) = \frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial \boldsymbol{t}}\boldsymbol{dx}$$

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}) - \boldsymbol{j}(\boldsymbol{x}) - \frac{\partial \boldsymbol{j}}{\partial \boldsymbol{x}}\boldsymbol{dx} = \frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial \boldsymbol{t}}\boldsymbol{dx}$$

$$-\frac{\partial \boldsymbol{j}}{\partial \boldsymbol{x}} = \frac{\partial \boldsymbol{P}}{\partial \boldsymbol{t}}$$

Outline

- Argomenti qualitativi per ‘dedurre‘ l’equazione di Schrödinger
- Interpretazione della funzione d’onda
  - Valori d’aspettazione
  - Operatori
  - Flusso di probabilità
- Equazione tempo-indipendente
  - Autovalori
  - Autofunzioni
- Conclusioni

Soluzione dell'Equazione

- Il metodo standard per cercare soluzioni all'equazione di Schrödinger consiste nell'assumere che esistano soluzioni *prodotto* $\Psi(x,t) = \psi(x)\varphi(t)$
- Questa è la tecnica di *separazione delle variabili* ed è possibile solo se V(x) è indipendente dal tempo

Separazione di variabili

- Sostituendo otteniamo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}\varphi(t)+V_0(x)\psi(x)\varphi(t)=i\hbar\frac{d\varphi(t)}{dt}\psi(x)$$

- E dividendo per $\psi\varphi$ a dx e sx otteniamo:

$$\frac{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+V_0(x)\psi(x)}{\psi(x)}=\frac{i\hbar\frac{d\varphi(t)}{dt}}{\varphi(t)} \qquad f(x)=g(t)$$

- La parte sinistra dipende solo da x, mentre la parte destra solo da t → una soluzione è possibile solo se entrambe sono costanti = E (poi vedremo che questa costante è proprio l'energia totale)

Funzione temporale

- Separando otteniamo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+V_0(x)\psi(x)=E\psi(x)$$

$$i\hbar\frac{d\varphi(t)}{dt}=E\varphi(t)$$

- Funzione temporale: soluzione armonica del tipo $\varphi(t) = \varphi(0)e^{-iEt/\hbar} = \varphi(0)e^{-i\omega t}$
- Questo indica che $E=\hbar\omega=h\nu$ in accordo con la relazione di Einstein → la nostra costante E è proprio l'energia totale

Equazione di Schrödinger indipendente dal tempo

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2}+V_0(x)\psi(x)=E\psi(x)$$

$$\Psi(x,t)=\psi(x)\varphi(t)=\psi(x)\varphi(0)e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

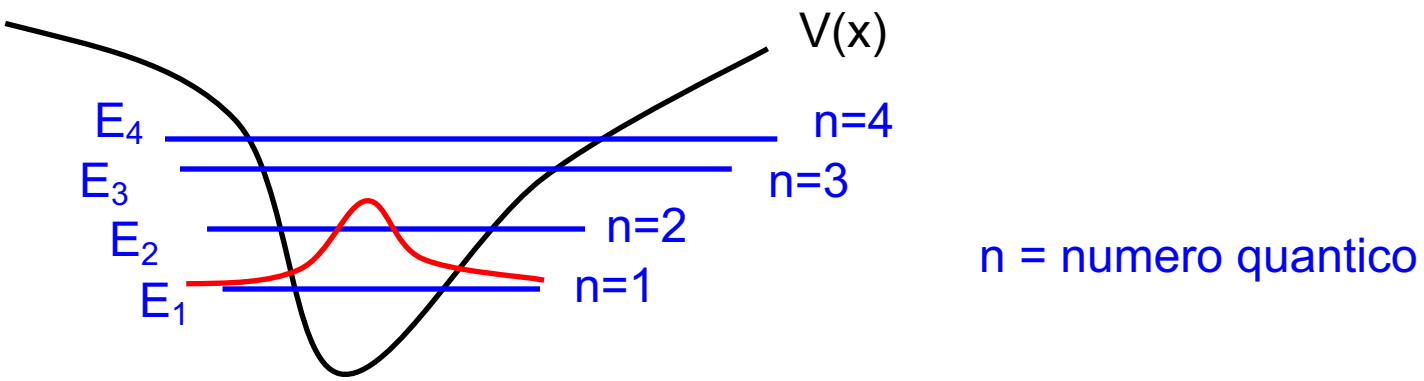
- L'equazione non contiene i → la soluzione non necessariamente complessa, in generale reale
- La prima equazione corrisponde a: energia cinetica + energia potenziale = energia totale
- Funzione $\Psi(x,t)$ = funzione d'onda
- Funzione $\psi(x)$ = autofunzione (eigenfunction, dal tedesco eigen = caratteristico)

Proprietà delle autofunzioni

- L'autofunzione $\psi(x)$ e la sua derivata prima $d\psi/dx$ devono essere well-behaved, cioè:
  - essere finite e a singolo valore, altrimenti i valori di aspettazione potrebbero avere valori doppi o infiniti (fisicamente non accettabile)
  - ψ dev'essere continua, altrimenti $d\psi/dx$ sarebbe infinita
  - $d\psi/dx$ dev'essere continua, altrimenti $d^2\psi/dx^2$ sarebbe infinita, rendendo infiniti V o E o ψ nell'equazione di Schrödinger

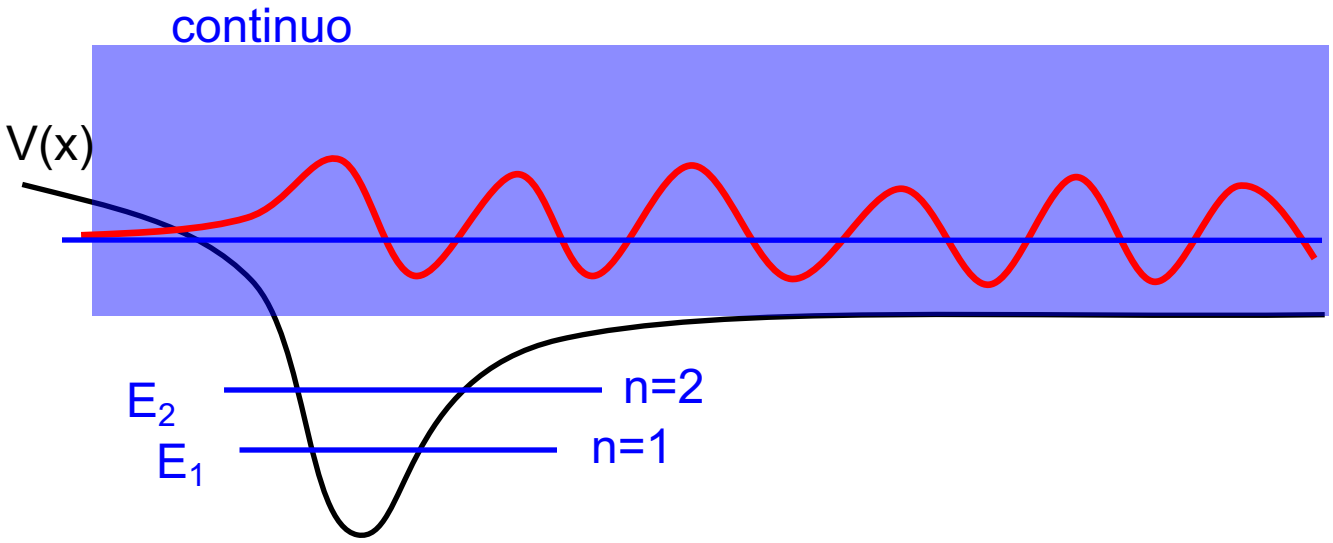
Equazione di Schrödinger e quantizzazione

- Che relazione c'è tra l'equazione di Schrödinger e la quantizzazione, e.g. dell'energia in un atomo di idrogeno?
- Quando la particella è confinata in una regione con E>V(x), mentre al di fuori di questa regione è E<V(x), le soluzioni si trovano solo in corrispondenza di un set discreto di autovalori E = E_1, E_2, E_3 ..



Il continuo di energie

- Quando la particella non è confinata, cioè la regione con E>V(x) è illimitata, soluzioni si trovano in corrispondenza di un set <u>continuo</u> di autovalori E



Conclusioni

- Ripercorso gli argomenti qualitativi che hanno portato alla scoperta dell'equazione di Schrödinger
- Cosa si può ottenere dalla funzione d'onda?
  - Densità di probabilità della particella
  - Valori d'aspettazione
- Equazione dipendente dal tempo, equazione indipendente dal tempo, autovalori ed autofunzioni