

Equazione di Schrödinger per una particella

Corso di Fisica Moderna

Equazione di Schrödinger

Equazione di Schrödinger dipendente dal tempo (ESDT)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \psi + U \psi \quad (1)$$

dove

- $\psi = \psi(\mathbf{r}, t)$ funzione d'onda a valori complessi
- $\hbar = h/(2\pi)$, h costante di Planck
- m massa della particella
- $U = U(\mathbf{r})$ energia potenziale del corrispondente sistema classico.

Equazione di continuità

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (2)$$

dove

- $\rho = \overline{\psi(\mathbf{r}, t)}\psi(\mathbf{r}, t)$
- $\mathbf{J} = \frac{\hbar}{2mi} [\overline{\psi}\nabla\psi - (\nabla\overline{\psi})\psi]$

Se vale

$$\int \overline{\psi(\mathbf{r}, t_0)}\psi(\mathbf{r}, t_0)dV = \text{C.te} < \infty \quad (3)$$

ad un qualche tempo t_0 (dove l'integrazione è estesa a tutto lo spazio), allora

$$\int \overline{\psi(\mathbf{r}, t)} \psi(\mathbf{r}, t) dV = \text{C.te} < \infty \quad (4)$$

(stessa costante) a tutti i tempi t (dimostrazione nella lezione precedente).

Interpretazione statistica

Si ponga $\text{C.te} = 1$. Allora (Born 1927, vedi lezione precedente)

- $\rho = \overline{\psi(\mathbf{r}, t)} \psi(\mathbf{r}, t)$ (densità di) probabilità che la particella è in \mathbf{r} al tempo t .
- \mathbf{J} (densità di) flusso di probabilità.

Equazione di Schrödinger indipendente dal tempo

Stati stazionari \equiv modi normali: soluzioni della forma

$$\psi(\mathbf{r}, t) = u(\mathbf{r}) e^{i\omega t} \quad (5)$$

Sostituendo in (1):

$$\Delta u + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U) u = 0, \quad E = \hbar\omega \quad (6)$$

Questa è l'**equazione di Schrödinger indipendente dal tempo** (ESIT), del tutto analoga all'equazione di Helmholtz

$$\Delta u + k^2 u = 0, \quad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(E - U) \quad (7)$$

che descrive onde monocromatiche di frequenza ω in un mezzo dispersivo (qual è l'indice di rifrazione di tale mezzo?)

Notiamo che la quantità $E = \hbar\omega$, che abbiamo identificato come l'energia della particella, è un parametro libero nell'equazione (6). Quindi, se vogliamo determinare la funzione d'onda per una particella con un valore specifico di E che si sta muovendo in presenza di un potenziale $U(\mathbf{r})$, tutto ciò che dobbiamo fare è inserire questo valore di E nell'equazione con U appropriata e risolvere per la funzione d'onda corrispondente. Nel fare ciò, troviamo che per diverse scelte di E si ottengono soluzioni diverse per $u(\mathbf{r})$. Possiamo sottolineare questo fatto scrivendo $u = u_E(\mathbf{r})$ come soluzione associata a un particolare valore di E . Ma non è così semplice come potrebbe sembrare. Per essere fisicamente accettabile, la funzione d'onda $\psi(\mathbf{r}, t) = u(\mathbf{r})e^{i\omega t}$ deve soddisfare due condizioni,

- che la funzione d'onda ψ sia normalizzabile, cioè che

$$\int \overline{u(\mathbf{r})}u(\mathbf{r})dV < \infty \quad (8)$$

- e che il flusso di probabilità \mathbf{J} sia continuo.

Insieme, questi due requisiti, portano a una notevole proprietà dei sistemi fisici descritti da questa equazione che è di enorme significato fisico: **la quantizzazione dell'energia**. Da un punto di vista matematico, questo significa che la (6) va interpretata come **un'equazione agli autovalori**, cioè della forma

$$\hat{H}u_E = Eu_E \quad (9)$$

dove \hat{H} è l'operatore

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U$$

E è un autovalore di \hat{H} e u_E l'autovettore corrispondente. Si ricordi che avevamo già sottolineato questo punto quando avevamo studiato l'equazione di Helmholtz per le onde classiche.

\hat{H} è chiamato **operatore di Hamilton** o **operatore hamiltoniano** o semplicemente **hamiltoniano** in quanto è in corrispondenza con la funzione di Hamilton classica

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + U(\mathbf{r})$$

- La continuità del flusso

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{2mi} [\bar{\psi} \nabla \psi - (\nabla \bar{\psi}) \psi] \quad (10)$$

è verificata se

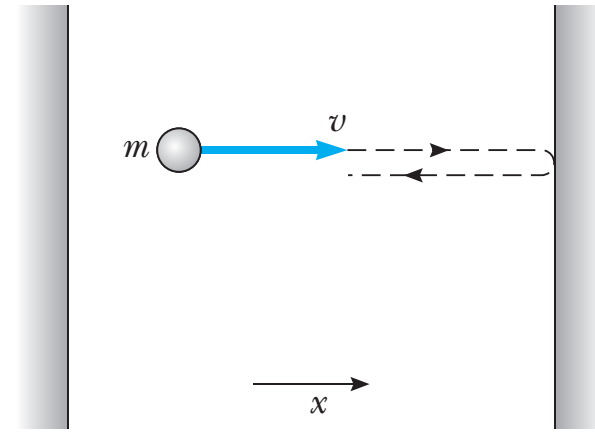
- La funzione d'onda ψ è continua
 - La derivata (gradiente) $\nabla \psi$ è continua
- Una funzione d'onda che soddisfa la condizione

$$\int \overline{u(\mathbf{r})} u(\mathbf{r}) dV < \infty \quad (11)$$

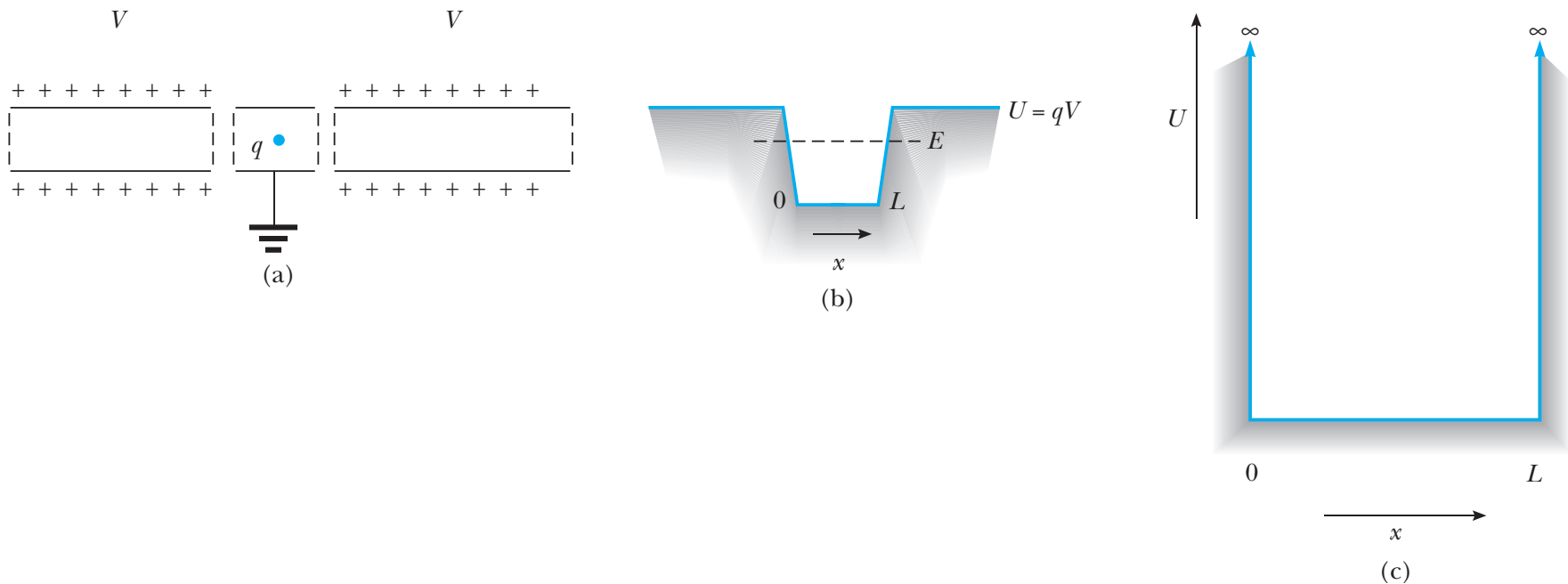
è detta **funzione a quadrato integrabile**.

Particella in una scatola unidimensionale

Consideriamo una particella classica che si muove lungo l'asse x tra i punti $x = 0$ e $x = L$, dove L è la lunghezza della "scatola". All'interno della scatola la particella è libera; agli estremi, tuttavia, è soggetta a forze intense che servono a contenerla. Un semplice esempio è una palla che rimbalza elasticamente tra due pareti impenetrabili.



Un esempio più sofisticato è una particella carica che si muove lungo l'asse di tubi metallici allineati tenuti a potenziali diversi, come mostrato in figura



Il tubo centrale è collegato a terra, quindi una carica all'interno di questo tubo non ha energia elettrica potenziale e non subisce alcuna forza elettrica. Quando entrambi i tubi esterni sono mantenuti ad un alto potenziale elettrico V , non vi sono campi elettrici al loro interno, ma si verificano forti campi repulsivi negli spazi a 0 e L . L'energia potenziale $U(x)$ per questa situazione è schematizzata nella figura (b). Man mano che V viene aumentato

senza limite e gli spazi vengono simultaneamente ridotti a zero, ci avviciniamo all'idealizzazione nota come **buca quadrata infinita** o **potenziale di "scatola"** mostrato in figura (c).

Siamo interessati alla funzione d'onda $u(x)$ indipendente dal tempo della particella nella scatola. All'interno della scatola, $U(x) = 0$ e l'equazione (7) per $u(x)$ diventa

$$u'' + k^2 u = 0 \quad (12)$$

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (13)$$

Poiché è limitata alla scatola, la particella non può mai essere trovata all'esterno, il che richiede che ψ sia zero nelle regioni esterne $x < 0$ e $x > L$. Per continuità del flusso ψ deve annullarsi agli estremi, cioè

$$u(0) = u(L) = 0 \quad (14)$$

Abbiamo già risolto il problema al contorno (12) (14) per l'equazione di Helmholtz e trovato la soluzione

$$k = k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (15)$$

$$u = u_n = A \sin k_n x \quad (16)$$

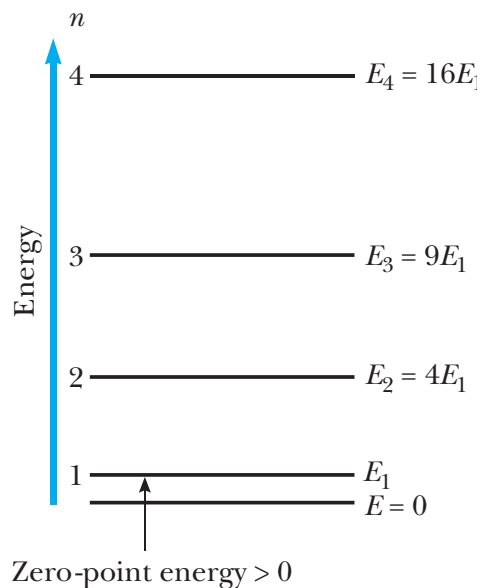
A costante di normalizzazione (quanto vale?)

Sostituendo i valori quantizzati di k dati dalla (15) nella (13) otteniamo

$$\frac{n^2\pi^2}{L^2} = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

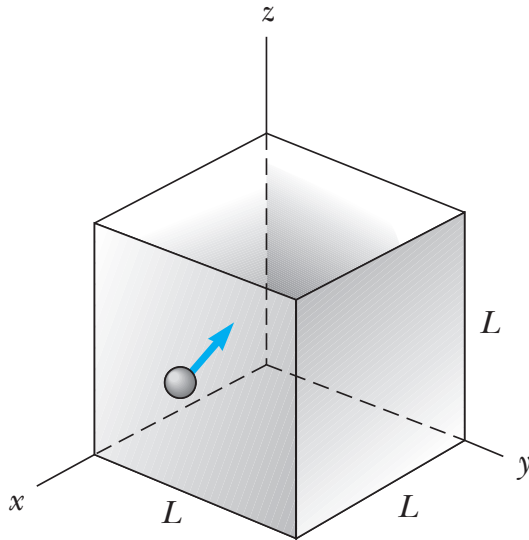
da cui otteniamo che i valori permessi dell'energia della particella sono

$$E = E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (17)$$



L'energia minima consentita è $E_1 = \pi^2\hbar^2/2mL^2$. Questo è lo **stato fondamentale**. Gli **stati eccitati** hanno energie $4E_1$, $9E_1$, $16E_1$, ... Si noti che $E = 0$ non è consentito. La minima energia che la particella può avere, E_1 , è chiamata energia del punto zero. Questo risultato è diverso dal risultato classico, per il quale $E = 0$ è un'energia accettabile, come lo sono tutti i valori positivi di E .

Particella in una scatola cubica



Una particella confinata a muoversi in una scatola cubica di lato L . All'interno della scatola $U = 0$. L'energia potenziale è infinita alle pareti e all'esterno della scatola.

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + k^2 u = 0 \quad (18)$$

$$u = 0 \text{ su tutte le facce del cubo} \quad (19)$$

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (20)$$

Abbiamo già risolto il problema al contorno (18) (19)

$$u(x, y, z) = A \sin(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z) \quad (21)$$

A costante di normalizzazione (quanto vale?)

$$k_x = \frac{n_x \pi}{L}, \quad n_x = 1, 2, 3, \dots \quad (22)$$

$$k_y = \frac{n_y \pi}{L}, \quad n_y = 1, 2, 3, \dots \quad (23)$$

$$k_z = \frac{n_z \pi}{L}, \quad n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (24)$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (25)$$

Quindi, il confinamento della particella in cubo comporta la quantizzazione della sua energia. Si noti che sono necessari i tre **numeri quantici** n_x, n_y, n_z per specificare lo stato stazionario, corrispondente ai tre gradi indipendenti di libertà per una particella nello spazio.

	n^2	Degeneracy
$4E_0$ _____	12	None
$\frac{11}{3}E_0$ _____	11	3
$3E_0$ _____	9	3
$2E_0$ _____	6	3
E_0 _____	3	None

Lo stato fondamentale, per il quale $n_x = n_y = n_z = 1$, ha energia

$$E_{111} = \frac{3\pi^2\hbar^2}{2mL^2} \equiv E_0$$

Ci sono tre primi stati eccitati, corrispondenti alle tre diverse combinazioni di n_x , n_y e n_z , i cui quadrati sommano a 6. Cioè, otteniamo la stessa energia per le combinazioni $(2, 1, 1)$, $(1, 2, 1)$ e $(1, 1, 2)$.

Il primo stato eccitato ha energia

$$E_{211} = E_{121} = E_{112} = \frac{6\pi^2\hbar^2}{2mL^2} = 2E_0$$

Si noti che ciascuno dei primi stati eccitati è caratterizzato da una diversa funzione d'onda: ψ_{211} ha lunghezza d'onda L lungo l'asse x e lunghezza d'onda

$2L$ lungo gli assi y e z , ma per ψ_{121} e ψ_{112} la lunghezza d'onda più corta è lungo l'asse y e l'asse z , rispettivamente.

Ogni volta che stati diversi hanno la stessa energia, si dice che questo livello di energia è **degenere**. Nell'esempio appena descritto, il primo livello eccitato è triplamente degenere. Questo sistema ha livelli degenerati a causa dell'elevato grado di simmetria associato alla forma cubica della scatola. La degenerazione verrebbe rimossa, o ridotta, se i lati della scatola fossero di lunghezze disuguali.

Problema 1. *Determinare le funzioni d'onda (incluse le costanti di normalizzazione) e l'energia per il secondo livello eccitato di una particella in una scatola cubica di spigolo L . Qual è la degenerazione di questo livello?*

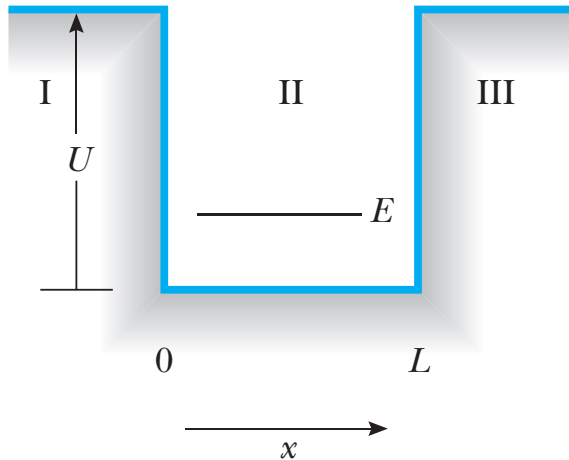
Terminologia:

- **stati legati** (al potenziale)
- **stati non legati** (al potenziale)

Per la buca infinita tutti gli stati sono legati (al potenziale).

Particella in una buca finita

Il potenziale di buca infinita è una semplificazione eccessiva che non è mai realizzata nella pratica. Con sufficiente energia, una particella può sfuggire dalla buca. L'energia potenziale per una situazione più realistica è il **pozzo quadrato finito**.



ESIT:

Una particella classica con energia $E > U$ può penetrare negli spazi $x < 0$ e $x > L$ dove si muove liberamente, ma con una velocità ridotta corrispondente ad una diminuita energia cinetica $K = E - U$. Una particella classica con energia $E < U$ è permanentemente confinata nella regione $0 < x < L$. Analizziamo il corrispondente problema quantistico.

$$u'' + k^2 u = 0 \quad (26)$$

dove

$$k^2 = \begin{cases} \frac{2m(E-U)}{\hbar^2} & \text{in I e III} \\ \frac{2mE}{\hbar^2} & \text{in II} \end{cases} \quad (27)$$

Studiamo il caso $E < U$

$$k^2 = \begin{cases} -\alpha^2 & = \frac{2m(E-U)}{\hbar^2} < 0 & \text{in I e III} \\ \kappa^2 & = \frac{2mE}{\hbar^2} > 0 & \text{in II} \end{cases} \quad (28)$$

Le soluzioni l.i. di $u'' - \alpha^2 u = 0$ sono $e^{\pm\alpha x}$, $\alpha = \sqrt{2m(U-E)}/\hbar$. Ma u deve essere a quadrato integrabile, per cui deve andare a zero per $x \rightarrow \pm\infty$. Allora

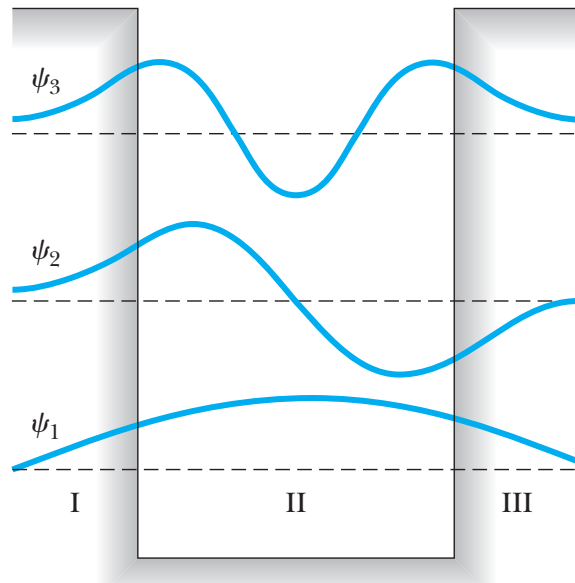
$$u = \begin{cases} Ae^{\alpha x} & \text{per } x < 0 \\ Be^{-\alpha x} & \text{per } x > L \end{cases} \quad (29)$$

Nella regione II:

$$u = C \sin \kappa x + D \cos \kappa x \quad (30)$$

I coefficienti A, B, C e D sono determinati congiungendo la parte esterna e quella interna dell'onda in modo che la densità di flusso sia continua. Nello

specifico, **richiediamo che $u(x)$ e la sua derivata prima du/dx siano continue in $x = 0$ e $x = L$** (4 equazioni per 4 incognite). Si può dimostrare che ciò può essere fatto **solo per determinati valori di E** . Per queste energie, le condizioni di congiungimento specificano l'intera funzione d'onda ad eccezione di una costante moltiplicativa, che viene quindi determinata dalla condizione di normalizzazione. La figura sotto mostra le funzioni d'onda per le tre energie più basse consentite. Si noti che in ciascun caso le forme d'onda si congiungono in modo liscio ai limiti della buca di potenziale.



Il fatto che u sia diverso da zero alle pareti aumenta la lunghezza d'onda di de Broglie nella buca (rispetto a quella nella buca infinita), e questo a sua volta riduce l'energia e la quantità di moto della particella. Questa osservazione può essere utilizzata per approssimare le energie consentite per la particella legata. La funzione d'onda penetra nella regione esterna su una scala di lunghezza fissata dalla profondità di penetrazione δ , data da

$$\delta = \frac{1}{\alpha} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(U - E)}} \quad (31)$$

Specificamente, ad una distanza δ oltre il bordo della buca, l'ampiezza dell'onda è scesa a $1/e$ del suo valore sul bordo e si avvicina allo zero esponenzialmente nella regione esterna. Cioè, l'onda esterna è essenzialmente zero oltre una distanza δ su entrambi i lati del pozzo potenziale. Se fosse veramente zero oltre questa distanza, le energie consentite sarebbero quelle per una buca infinito di lunghezza $L + 2\delta$, ossia (dalla (17))

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m(L + 2\delta)^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (32)$$

Le energie consentite per una particella legata in una buca finita sono date approssimativamente dall'eq. (32) finché δ è piccolo rispetto a L . Ma δ stesso è dipendente dall'energia secondo l'eq. (31). Pertanto, l'eq. (32) diventa una equazione implicita per E che deve essere risolta numericamente per un dato valore di n . L'approssimazione è migliore per gli stati più bassi e cessa di valere completamente quando E si avvicina a U , dove δ diventa infinito. Da ciò deduciamo che il numero di stati legati è limitato dall'altezza U della buca. Le particelle con energie $E > U$ non sono legate alla buca, cioè possono essere trovate con probabilità comparabili nelle regioni esterne.