Capitolo 6

EQUAZIONE DI SCHRÖDINGER STAZIONARIA

Consideriamo lo studio di stati stazionari di sistemi elementari. Ci limitiamo per semplicità al moto unidimensionale. Il sistema più semplice è quello di una particella libera, la cui Hamiltoniana si identifica con l'energia cinetica

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \tag{6.1}$$

Essendo **H** funzione dell'impulso i suoi autostati sono anche autostati dell'impulso che, come abbiamo gia visto nel Cap. III, sono le onde piane. La loro espressione completa si ottiene aggiungendo alla parte spaziale la parte temporale tipica degli stati stazionari. Quindi abbiamo

$$\psi_t(q) = cost * e^{\frac{i}{\hbar}(Et-pq)} \tag{6.2}$$

Il sistema più semplice dopo la particella libera è quello di due particelle (di massa uguale, per semplicità) mutuamente interagenti. Assumendo che il potenziale d'interazione dipenda solo dalla distanza tra le due particelle, la Hamiltoniana si scrive

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{p_1}^2}{2m} + \frac{\mathbf{p_2}^2}{2m} + v(\mathbf{q_1} - \mathbf{q_2}) \tag{6.3}$$

Introducendo, come in meccanica classica, la coordinata del centro di massa $\mathbf{Q} = (\mathbf{q_1} + \mathbf{q_2})/2$ e la coordinata del moto relativo $\mathbf{q} = \mathbf{q_1} - \mathbf{q_2}$ ed i corrispondenti impulsi canonicamente coniugati, cioè l'impulso totale $\mathbf{P} = \mathbf{p_1} + \mathbf{p_2}$ e $\mathbf{p} = (\mathbf{p_1} - \mathbf{p_2})/2$ si può separare il moto del centro di massa (CM) dal moto relativo. Il moto del centro di massa è quello di una particella libera di massa $M = 2m$, mentre il moto relativo equivale al moto di una particella di massa pari alla massa ridotta delle due particelle (cioè m/2 nel caso di masse uguali) sottoposta ad un potenziale centrale con centro nel baricentro. L'indipendenza dei due moti si riflette nel fatto che la Hamiltoniana del sistema si possa riscrivere come somma di due Hamiltoniane non accoppiate da coordinate comuni, cioè

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{P^2}}{2M} + \frac{\mathbf{p^2}}{m} + v(\mathbf{q}) \equiv \mathbf{H}_{CM}(\mathbf{P}) + \mathbf{H}_{rel}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) \tag{6.4}$$

In termini di autofunzioni l'indipendenza dei due moti si riflette nel fatto che una qualunque autofunzione del sistema si scriva come il prodotto di una autofunzione del moto (libero) del baricentro per una autofunzione del moto relativo, cioè (omettiamo la parte temporale)

$$\psi(q_1, q_2) = cost \cdot e^{iPQ/\hbar} \cdot \psi_{rel}(q) \tag{6.5}$$

dove l'autofunzione del centro di massa è scritta già nella forma di onda piana. In definitiva il problema del moto delle due particelle interagenti si traduce in quello del moto di una particella in un campo di potenziale.

Ci occupiamo di studiare prima le proprietà generali dell'equazione di Schrödinger di una particella di massa m sottoposta ad un potenziale. Il più semplice tipo di potenziale è la buca di potenziale

$$V(q) = \begin{cases} V_0 & \text{per } |q| < l \\ 0 & \text{altrove} \end{cases}$$

La buca di potenziale si caratterizza per la presenza di punti di discontinuità dove il potenziale varia bruscamente da zero ad un valore costante non nullo. Potenziali a corto raggio come il potenziale nucleare o il potenziale ionico si possono approssimare con buche di potenziale; potenziali a lungo raggio come il campo coulombiano non possono essere approssimati da buche.

La buca è attrattiva per $V_0 < 0$ e repulsiva per $V_0 > 0$ (ricordiamo che la forza $\vec{f} = -\vec{g}rad\ V$). E' importante ricordare sempre che quello che ha significato fisico è la differenza di potenziale tra due punti, di cui uno si può fissare all'infinito. Quindi $V_0 < 0$ significa $V_0(P) - V_0(\infty) < 0$. In genere si pone $V_0(\infty) = 0$

Nonostante le semplificazioni adottate molte proprietà del sistema ancora rivestono carattere generale. L'equazione di Schrödinger si scrive

$$[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dq^2} + V(q)]\,\psi_E(q) = E\,\psi_E(q) \tag{6.6}$$

che studieremo nei due casi, di buca attrattiva e buca repulsiva.

Consideriamo prima la regione dove il potenziale è nullo, cioè $|q| > l$. Qui la funzione d'onda soddisfa l'equazione

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dq^2}\psi_E(q) = E\psi_E(q) \tag{6.7}$$

La soluzione dipende dal segno di E: se E è positiva la soluzione è di tipo onda piana (oscillante), se E è negativa e maggiore di V_0 la soluzione è di tipo esponenziale (crescente o decrescente); infine se $E < V_0$ non c'è nessuna soluzione fisicamente accettabile poichè si avrebbe un moto con velocità immaginaria, come nel caso classico.

Il caso $E > 0$ viene interpretato come lo stato di una particella che si trova non confinata in una regione finita dello spazio, per esempio una particella che, avvicinandosi alla buca, interagisce con questa, ma la sua energia è tale che non ne resta intrappolata, ma se ne allontana. Questa situazione classicamente corrisponde al moto su orbita illimitata, cioè una collisione elastica di una particella da un centro diffusore. Vedremo che l'equazione di Schrödinger ha sempre soluzione per $E > 0$: l'insieme degli autostati appartenenti ad autovalori $E > 0$ forma *lo spettro continuo* della Hamiltoniana.

Il caso $V_0 < E < 0$ (Fig.6.1) corrisponde ad uno stato confinato nello spazio poichè la funzione d'onda decresce esponenzialmente al di fuori della buca (la soluzione esponenzialmente crescente dev'essere scartata perchè corrisponderebbe ad una probabilità che cresce indefinitamente per $|q| \to \infty$). Questo stato equivale classicamente ad un moto su un'orbita chiusa. Essendo $E < 0$ la particella resta intrappolata entro la buca anche se esiste una probabilità finita di trovarla nelle immediate vicinanze. Vedremo che stati legati esistono solo per valori speciali di E (negativo) e quindi formano uno *spettro discreto* della Hamiltoniana. Quest'ultima situazione rappresenta la quantizzazione dell'energia e non ha analogo classico. Per $E < U_0$ la particella si muoverebbe all'interno della buca con impulso immaginario, in quanto

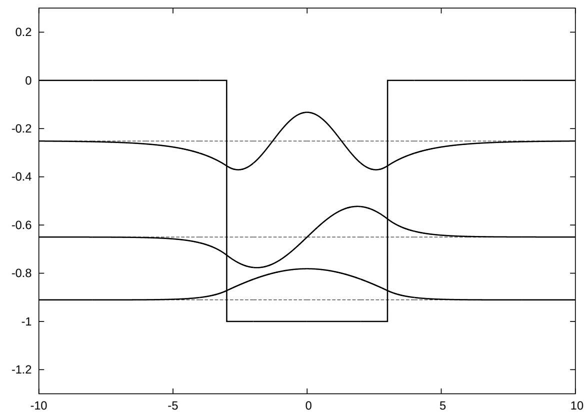

Figura 6.1: Prime autofunzioni di una buca attrattiva

$E - U_0$ e negativo e quindi classicamente questa soluzione va scartata. Va anche scartata dal punto di vista quantistico perche in tal caso la media dell'energia cinetica sarebbe negativa,com'e facile vedere. In pratica l'argomento fisico è lo stesso.

6.1 Buca attrattiva $V_0 < 0$

Consideriamo in dettaglio il caso di $V_0 < E < 0$, che è descritto in Fig.5.1 con tre autovalori di energia. Come va affrontata la risoluzione della equazione di Schrödinger? Come abbiamo visto, all'esterno della buca la soluzione è di tipo esponenziale decrescente per cui la soluzione si scrive

$$(I) \qquad \psi_E(q) = a\ e^{kq} \qquad per\ q\ <\ -l \tag{6.8}$$

$$(III) \qquad \psi_E(q) = c\ e^{-kq} \qquad per\ q\ >\ l \tag{6.9}$$

dove $k = \sqrt{2m|E|/\hbar^2}$. All'interno della buca $E - V_0$ è positivo ($E > V_0$). La soluzione è di tipo oscillatorio e può scriversi come una combinazione di seno e coseno o comunque, con una opportuna ridefinizione dei coefficienti, nella forma

$$(II) \qquad \psi_E(q) = b\ sin(\tilde{k}q + \phi) \qquad per\ |q|\ <\ l \tag{6.10}$$

dove $\tilde{k} = \sqrt{2m(E - V_0)/\hbar^2}$. Abbiamo quattro coefficienti da determinare. Uno di questi resta arbitrario poichè l'equazione di Schrödinger è una equazione omogenea e quindi la soluzione è determinata sempre a meno di una costante arbitraria. Gli altri parametri si determinano dalle condizioni di continuità della funzione d'onda e della sua derivata nei punti di separazione delle tre regioni, cioè

$$\psi_I(-l) = \psi_{II}(-l) \quad ; \quad \psi'_I(-l) = \psi'_{II}(-l) \tag{6.11}$$

$$\psi_{II}(l) = \psi_{III}(l) \quad ; \quad \psi'_{II}(l) = \psi'_{III}(l) \tag{6.12}$$

Quattro equazioni sono ridondanti per determinare tre parametri, tuttavia non dobbiamo dimenticare che stiamo risolvendo una equazione agli autovalori ed i possibili valori del parametro E devono essere determinati. Una delle equazioni serve allora a selezionare i valori permessi per l'energia. Nel caso di energia positiva, ed anche nel caso di buca repulsiva, si ha una equazione in meno e qualunque valore

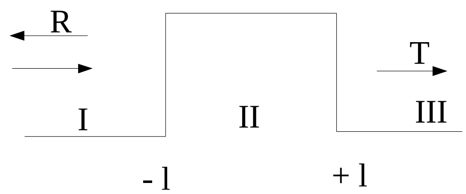

Figura 6.2: Buca repulsiva

di $E > 0$ é autovalore dell'equazione di Schrödinger. Riscriviamo esplicitamente le quattro condizioni al contorno

$$a\ e^{-kl} = b\ sin(-\tilde{k}l + \phi); \qquad a\ k\ e^{-kl} = -b\ \tilde{k}\ cos(-\tilde{k}l + \phi) \tag{6.13}$$

$$c\ e^{-kl} = b\ sin(\tilde{k}l + \phi); \qquad -c\ k\ e^{-kl} = b\ \tilde{k}cos(\tilde{k}l + \phi) \tag{6.14}$$

Ricavando a/b e c/b dalle prime due e sostituendo nelle seconde due si ottiene

$$sin(\tilde{k}l - \phi) = \frac{\tilde{k}}{k}cos(\tilde{k}l - \phi) \tag{6.15}$$

$$sin(\tilde{k}l + \phi) = -\frac{\tilde{k}}{k}cos(\tilde{k}l + \phi) \tag{6.16}$$

Combinando le due equazioni ricaviamo $\phi = n\pi/2$ dove n è un intero arbitrario e sostituendo questo valore in una delle due restiamo con l'equazione che stabilisce gli autovalori dell'energia

$$tan(\tilde{k}l - n\pi/2) = \frac{\tilde{k}}{k} \tag{6.17}$$

Questa equazione non può essere risolta analiticamente. Per ogni fissato valore di n (intero) si determina numericamente un valore dell'energia E_n. L'autovettore corrispondente ψ_n è dato dalle Eq. (8,9,10). dopo aver sostituito $E = E_n$ ed i valori dei coefficienti determinati dalle condizioni al contorno. Un caso interessante di buca attrattiva è $V_0 = -\infty$, che simula (nel caso tridimensionale) un box a pareti rigide contenente un gas ideale.

6.2 Buca repulsiva $V_0 > 0$

In questo caso nessuno stato legato è possibile. Le soluzioni fisiche possono avere solo energia positiva. La risoluzione dell'equazione di Schrödinger procede allo stesso modo di prima. All'esterno della buca la forma della soluzione si fissa tenendo conto che lo stato stazionario corrisponde ad una particella che viene dall'infinito (supponiamo $+\infty$) e, interagendo con la buca, può attaversare la buca e proseguire o rimbalzare e tornare indietro. Classicamente queste due possibilità sono alternative: se $E > V_0$ la particella attraversa la buca, se invece $E < V_0$ rimbalza. In MQ ammetteremo che entrambe le cose possano accadere qualunque sia l'energia. Consideriamo separatamente i due casi $E < V_0$ ed $E > V_0$

- $E < V_0$

  In conformità a quanto detto cerchiamo soluzioni della forma (fig.6.2)

$$\psi(q) = \begin{cases} e^{-ikq} + R\ e^{ikq} & \text{per } q > l \\ a\ e^{-\tilde{k}\ q} + b\ e^{\tilde{k}\ q} & |q| < l \\ S\ e^{-i\tilde{k}\ q} & \text{per } q < -l \end{cases}$$

dove $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ e $\tilde{k} = \sqrt{2m(V_0 - E)/\hbar^2}$. Osserviamo che R è il coefficiente dell'onda riflessa mentre S è il coefficiente dell'onda trasmessa. Calcoliamo la corrente a sinistra ed a destra della buca. Si ottiene facilmente

$$j_< = \frac{\hbar\ k}{m}(1 - |R|^2) \quad j_> = \frac{\hbar\ k}{m}|S|^2 \tag{6.18}$$

Ricordiamo che per stati stazionari $div\ j = 0$, cioè la corrente è costante in tutti i punti (in particolare $j_< = j_>$); ne segue

$$|S|^2 + |R|^2 = 1 \tag{6.19}$$

la cui interpretazione è semplice: la probabilità di riflessione $|R|^2$ più la probabilità di trasmissione $|S|^2$ esauriscono tutte le possibilità. In altri termini la particella o viene riflessa dalla barriera o la attraversa. Le condizioni al contorno consentono di determinare tutte le quattro costanti a, b, R ed S. Con semplici calcoli si può determinare il coefficiente di trasmissione che risulta

$$T \ = \ |S|^2 \ = \frac{4E\ (V_0 - E)}{4E\ (V_0 - E) + V_0^2 sinh^2(2\tilde{k}L)} \tag{6.20}$$

Il coefficiente di riflessione viene determinato dalla Eq. (19). Il risultato più importante qui è che $|S|^2$ è diverso da zero. Non ostante l'energia della particella sia inferiore alla altezza della barriera esiste una probabilità finita che la particella attraversi la barriera. Questo effetto puramente quantistico viene chiamato **tunneling**.

- $E > V_0$

  In questo caso vanno cercate soluzioni della forma

$$\psi(q) = \begin{cases} e^{-ikq} + R\ e^{ikq} & \text{per } q > l \\ a\ sin(\tilde{k}\ q) + b\ cos(\tilde{k}\ q) & |q| < l \\ S\ e^{-i\tilde{k}\ q} & \text{per } q < -l \end{cases}$$

dove $k = \sqrt{2mE/\hbar^2}$ e $\tilde{k} = \sqrt{2m(E - V_0)/\hbar^2}$. Notiamo che dentro la buca le soluzioni sono di tipo oscillatorio poichè $E > V_0$. Procedendo analogamente al caso precedente si calcola il coefficiente di trasmissione. Diamo in alternativa l'espressione del coefficiente di riflessione, che è

$$|R|^2 \ = \ 1 \ - \ |S|^2 \ = \frac{V_0^2\ sin^2(2\tilde{k}L)}{4E\ (E - V_0) + V_0^2\ sin^2(2\tilde{k}L)} \tag{6.21}$$

In questo caso il risultato più importante è che, non ostante l'energia della particella sia maggiore dell'altezza della barriera, esiste una probabilità finita che la particella venga riflessa. Questo è anche un effetto puramente quantistico.