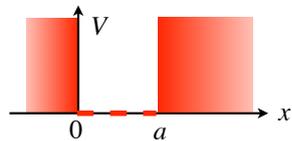


Equazione di Schrödinger



$V(x) = 0$ per $a > x > 0$
 $V(x) \rightarrow \infty$ per $x > a$ e $x < 0$

Dobbiamo allora risolvere l'equazione non dipendente dal tempo:
(solo dopo aver trovato le autofunzioni dell'energia, le moltiplicheremo per l'esponenziale $\exp(-iEt/\hbar)$ per avere l'evoluzione temporale)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

con (condizioni al contorno) $\psi(x) = 0, \quad x \leq 0$ oppure $x \geq a$

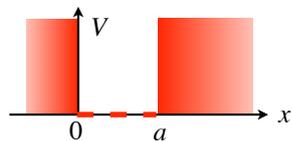
ma all'interno della buca $V = 0$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad \text{con} \quad \psi(x) = 0, \quad x \leq 0 \text{ oppure } x \geq a$$

equazione molto semplice, le peculiarità delle soluzioni stanno nelle condizioni al contorno.

cosa cambierebbe se, nella buca, fosse $V = \text{cost}, \neq 0$? Vedi anche il procedimento nel seguito.

Forma delle autofunzioni



$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$



$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi = -k^2\psi \quad \text{con} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

e $\psi(0) = \psi(a) = 0$

Oscillatore armonico classico! (oppure, onde stazionarie su una corda tesa)
Le autofunzioni sono del tipo

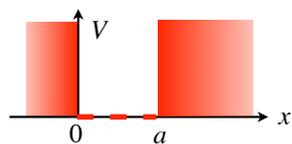
$$\psi(x) = A \sin(kx) \quad \text{con (dalle condizioni al contorno)} \quad ka = \pi, 2\pi, 3\pi, \dots$$

Perché i coseni non vanno bene? (suggerimento: condizioni al contorno).

Perché $ka = 0$ non è accettabile?

Perché non si considerano anche i valori negativi di k ?

Autofunzioni normalizzate e livelli energetici



$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi = -k^2\psi \quad \text{con} \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

e $\psi(0) = \psi(a) = 0$

Autofunzioni del tipo $\psi(x) = A \sin(kx)$ con $ka = n\pi$



Autofunzioni: $\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin(k_n x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a} x\right)$

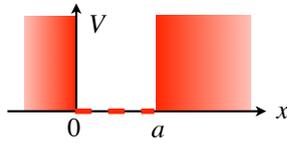
Autovalori dell'energia: $E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$ (il prefattore viene dalla normalizzazione)

n "numero quantico"

Livelli energetici



$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$



$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

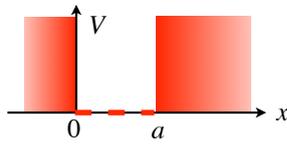
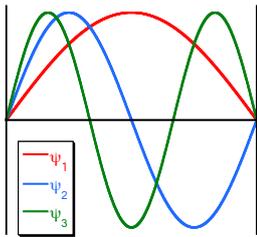
- localizzazione -> quantizzazione dell'energia, livelli permessi. **Atomi!**
- Non è accettabile il valore $E = 0$ (corrispondentemente, sarebbe $\psi_n = 0$): esiste una "Energia di punto zero"

Se avesse $E = 0$, allora anche $p = 0$ all'interno della buca, con $\Delta p = 0$. Per il principio di indeterminazione, $\Delta p \Delta x \geq \hbar/2 \rightarrow \Delta x \rightarrow \infty$. Ma non può essere, perché la buca ha larghezza finita!

⇒ i sistemi confinati devono avere $E > 0$.

vedi anche sez.2.4 del simulatore v.cdrom su <http://www.quantum-physics.polytechnique.fr/>

Autofunzioni



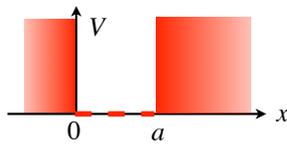
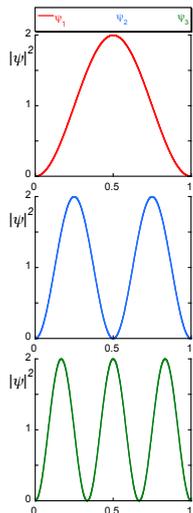
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

- Alternanza di funzioni pari e dispari rispetto al centro della buca. Perché era da aspettarsi? (suggerimento: la grandezza significativa è la densità di probabilità)
- A ogni livello energetico superiore la fdo ha un nodo in più.
- sono fdo *ortonormali*, ovvero: $\int \psi_m^*(x) \psi_n(x) dx = \delta_{mn}$ dove $\delta_{mn} = 0$, se $m \neq n$, $= 1$ se $m=n$.
- formano un *insieme completo*: ogni funzione $f(x)$ può essere scritta come: (serie di Fourier)

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n \psi_n(x)$$

Densità di probabilità



$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

Nei vari stati stazionari la particella

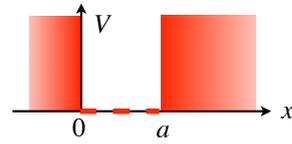
- ha picchi di probabilità.
 - ha dei punti *dove la probabilità di trovarsi è nulla !!!* (i nodi).
- molto diverso dal caso classico**

Dipendenza dal tempo

Richiamo:

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

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x)e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t} = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$



$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

Per uno stato *generico* devono essere combinati i vari stati stazionari:

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

Attenzione: i c_n sono complessi! ciascuno introduce una fase!

10

Dipendenza dal tempo (2)

Negli stati stazionari,

$$|\Psi_n(x, t)|^2 = \left| e^{i\frac{E_n}{\hbar}t} \psi_n(x) \right|^2 = |\psi_n(x)|^2$$

quindi *non vi è moto* (di probabilità).

Per avere l'analogo del moto di una particella, è necessario che la particella sia in uno stato non stazionario, ovvero in una *sovrapposizione* di stati stazionari:

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

Per visualizzare: <http://www.quantum-physics.polytechnique.fr/> (sez. 3.1-3.4 v. online)
<http://www.falstad.com/qm1d/>

11

Momento

Le autofunzioni dell'energia:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

non sono autofunzioni del momento:

$$\hat{p}\psi_n(x) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial \psi_n}{\partial x} \neq p_n \psi_n(x)$$

perché non esiste un p_n tale che: $\frac{\hbar}{i} \sqrt{\frac{2}{a}} \frac{n\pi}{a} \cos\left(\frac{n\pi}{a}x\right) = p_n \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$
(avendo svolto la derivata)

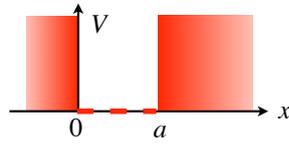
Un altro punto di vista: ψ_n è sinusoidale *dentro la buca*, ma *nulla* fuori dalla buca: pertanto è una forma d'onda complicata, rappresentabile in serie di Fourier con onde di *diversa lunghezza d'onda*. Allora (de Broglie: $p=h/\lambda$) *non vi è un unico momento* che rappresenta l'autofunzione.

O più in generale: in un qualsunque sistema legato la particella è localizzata, fra 0 e a in questo caso: l'indeterminazione sulla posizione è $\Delta x \sim a$. Quindi (principio di indeterminazione) ho un intervallo di momenti $\Delta p \sim \hbar/a$.

12

Stati non stazionari

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$



Si dimostra
(in generale, non solo per la buca infinita)

$$\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = 1$$

$$\langle H \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 E_n$$

nota: non dipende dal tempo: conservazione dell'energia

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right)$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

$$\Psi_n(x, t) = \psi_n(x) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

$$= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

$|c_n|^2$ rappresenta la probabilità di trovare (mediante una misura) il valore dell'energia in corrispondenza a E_n .

13

<http://www.quantum-physics.polytechnique.fr/>

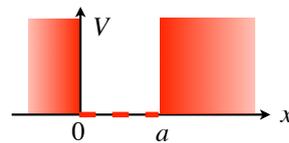
Sez.3: 3.1-3.4

<http://www.falstad.com/qm1d/>

14

Digressione: emissione da stati eccitati

Lo spettro discreto di un sistema legato (confinato) rende conto dell'esistenza delle righe di *assorbimento* degli spettri atomici: sono possibili solo assorbimenti di fotoni con salti *discreti* di energia.



L' *emissione* sembra più ardua da spiegare: se un atomo è in uno stato stazionario (richiamo: questi stati sono stati ottenuti con $V = cost$), anche se non il fondamentale, non dovrebbe *mai* passare a un altro stato (in particolare, uno stato a energia inferiore, emettendo un fotone).

In realtà, la condizione $V = cost$ non è mai soddisfatta esattamente: così come una particella deve avere energia di punto zero, il campo elettromagnetico non può mai essere rigorosamente nullo. Quindi, esiste sempre (almeno un piccolo) $V(t)$, che fornisce allo stato a energia discreta E_n una larghezza $\Delta E \neq 0$. Allora, per il principio di indeterminazione, la particella resta nello stato eccitato per un tempo $\Delta t \sim \hbar/\Delta E$ finito: dagli stati eccitati un elettrone *decade*.

15

Nanocristalli

Sono cristalli (solitamente di un qualche semiconduttore) di dimensioni trasverse $\sim 20\div 100 \text{ \AA}$. Costituiscono *buche di potenziale*, e quindi determinano stati legati al loro interno.

Ragionando sullo spettro della buca infinita: $E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$

- buca stretta $\rightarrow E$ elevate.
- la differenza di energia più *piccola* fra i livelli è:

$$\Delta E_{min} = E_2 - E_1 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} (2^2 - 1^2) = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

La emissione a minor frequenza è per $\hbar\omega = \Delta E_{min}$.



16

Proprietà ottiche di nanocristalli

$$\Delta E_{min} = \frac{3\pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}$$

La struttura elettronica è più complessa della semplice "boca" (bande strette).

Per semplicità: consideriamo le sole transizioni fra i due livelli inferiori.



Poiché $\hbar\omega = \hbar 2\pi c / \lambda$, ho emissione per:

$$\hbar\omega = \Delta E_{min} \text{ ovvero } \lambda = \lambda_{max}$$

λ_{max} può essere determinata dalla sola *dimensione* del nanocristallo:

dimensioni più piccole \rightarrow cristallo "più blu".

Nota. In un cristallo, la massa efficace dell'elettrone, m , è inferiore alla massa dell'elettrone libero, m_e (molto all'ingrosso, nei semiconduttori qui di interesse è circa $0.1 m_e$), a causa del potenziale degli ioni collocati in una griglia periodica.

17

Proprietà ottiche di nanocristalli

Dimensioni più piccole \rightarrow cristallo "più blu"

Nanocristalli di seleniuro di cadmio, di identica composizione chimica. I cristalli che appaiono rossi sono di dimensioni maggiori, quelli che appaiono gialli sono di dimensioni minori.

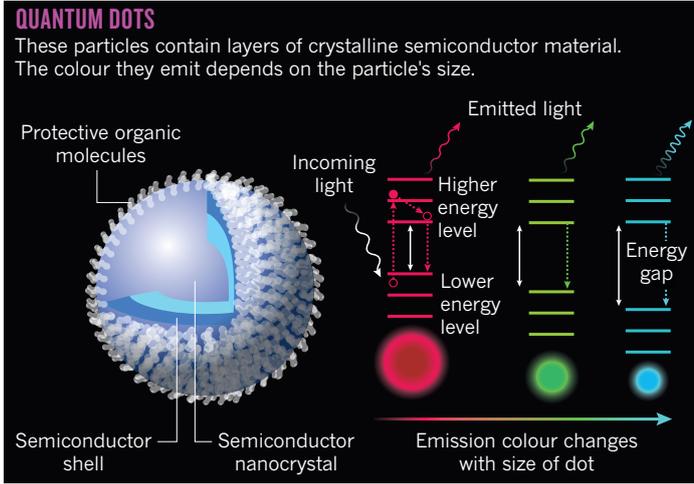


Particolare di figura in M.A. Reed, "Quantum Dots", Scientific American, January 1993, pp. 118-123

Con $m \sim 0.1 m_e$, $a \sim 25 \text{ \AA}$,
si ha $\lambda_{max} \sim 7000 \text{ \AA}$ (controllare):
soglia nel visibile (luce rossa)

18

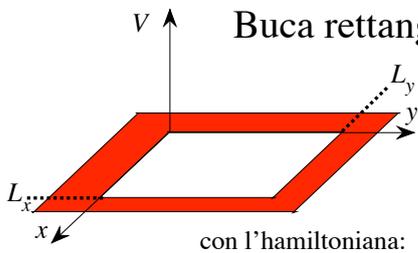
Proprietà ottiche di nanocristalli



Particolare di figura in Xiaozhi Lim, "The nanoscale rainbow", NATURE, Vol.531, p. 26, 3 March 2016

Buche bidimensionali

Buca rettangolare infinita



L'equazione di Schrödinger è in due dimensioni:

$$\hat{H}\psi(x, y, t) = E\psi(x, y, t)$$

con l'hamiltoniana:
$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + V(x, y)$$

Il potenziale: $V(x, y) = 0$ dentro il rettangolo, e $\rightarrow \infty$ fuori dal rettangolo.

Condizioni al contorno: su ogni asse, come per la buca infinita:

$\psi = 0$ sui bordi del rettangolo.

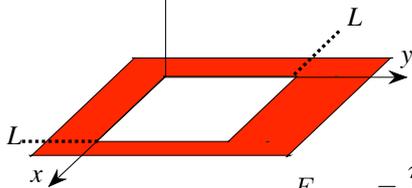
-> le autofunzioni saranno ancora funzioni sinusoidali, lungo x e lungo y .

Si può dimostrare usando ulteriormente la separazione delle variabili: l'equazione di Schrödinger non dipendente dal tempo risulta (in questo caso in cui $V = 0$ nella buca) separabile nelle due variabili x e y .

Verificatelo, provando a cercare una soluzione $\psi(x, y) = \psi_x(x) \cdot \psi_y(y)$ e ponendo $E = E_x + E_y$.

Si ottengono due equazioni identiche a quella della particella in una buca unidimensionale.

Buca quadrata: degenerazione



Se la buca è quadrata ($L_x = L_y = L$)
 ho autovalori uguali per diverse
 autofunzioni: *degenerazione*.

$$E_{n_x, n_y} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2)$$

In questo esempio, ho degenerazione (ovvero stessa energia) nei casi in cui $n_x, n_y = l, m$ e m, l (esempio: $n_x, n_y = 1, 2$ e $2, 1$): degenerazione doppia. Due autofunzioni con stessa energia.

Ma, ad esempio, i livelli dati dalle coppie $n_x, n_y = (1, 7), (7, 1), (5, 5)$ hanno degenerazione tripla ($n_x^2 + n_y^2 = 50$). Tre autofunzioni con stessa energia.

25

Degenerazione

Se un livello energetico ha degenerazione g , allora vi sono g autofunzioni di stessa energia:

$$\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_g$$

Per ciascuna di esse vale: $\hat{H}\psi_m = E\psi_m \quad m = 1, \dots, g$
 con stessa E .

Allora, per una qualunque combinazione lineare di queste autofunzioni, vale:

$$\hat{H} \sum_{m=1}^g c_m \psi_m = E \sum_{m=1}^g c_m \psi_m$$

Ovvero, ogni funzione della forma: $\psi = \sum_{m=1}^g c_m \psi_m$

(stiamo considerando solo le g autofunzioni con energia E)
 è autofunzione dell'energia con autovalore E . \rightarrow è uno stato stazionario!

26

Usando:

<http://www.falstad.com/qm2dbox/>

provare a selezionare uno stato composto da $(1, 2)$ e $(2, 1)$, e studiare il comportamento al variare dell' "aspect ratio".

Quando la buca è quadrata, lo stato è stazionario e cambia solo la fase (il colore).

Quando la buca è rettangolare, lo stato non è in generale stazionario*, e i picchi (e le distribuzioni) di probabilità variano nel tempo.

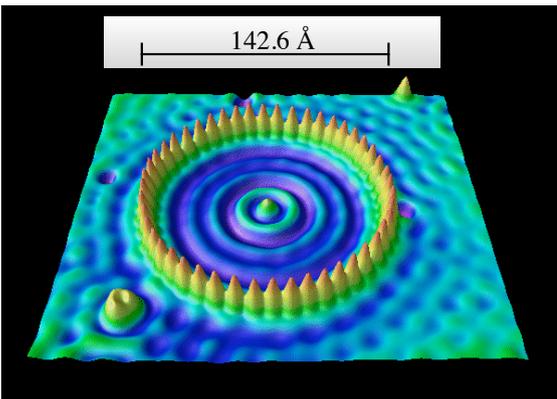
* sebbene possano darsi casi di particolari rapporti fra le lunghezze dei lati in cui si ottengono comunque stati degeneri.

27

Recinti e miraggi quantici

Recinti quantici (Quantum Corrals)

A partire dagli anni '90, presso i laboratori IBM è stato possibile manipolare *singoli atomi* per creare strutture di confinamento per la funzione d'onda degli elettroni: cosiddetti *recinti quantici* (quantum corrals).



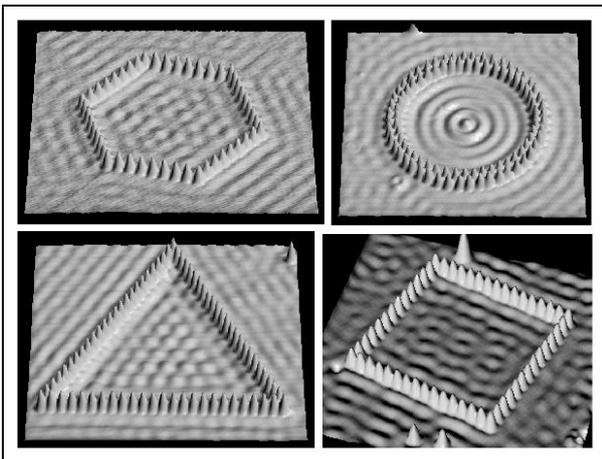
Recinto ottenuto mediante 48 atomi di Fe su una superficie di Cu.

Le onde all'interno sono stati stazionari della fdo elettronica.

La figura rappresenta una misura: non si tratta di una simulazione

M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler, "Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface", *Science* **262**, 218 (1993)

Altri recinti quantici...



La misura della densità di probabilità della fdo elettronica è resa possibile dal microscopio a *effetto tunnel*: vedere prossime lezioni.
