



Corso di Laurea in Chimica Industriale
Chimica Fisica II

Zoom meeting del 06/04/2022

Esercizi
(terza parte)

A.A. 2022-2023
Marco Ruzzi



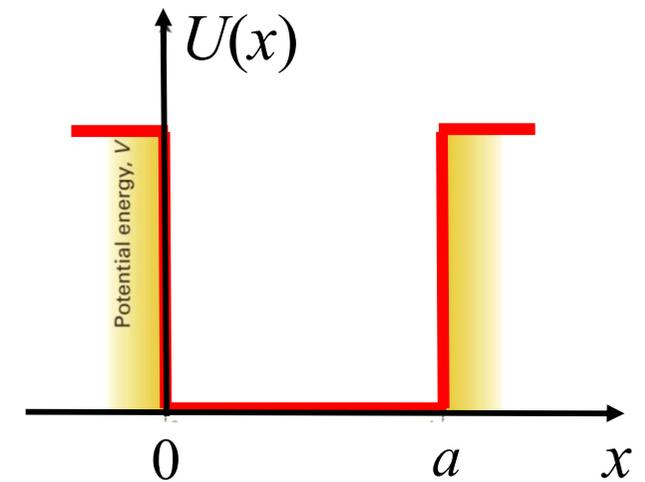
Dipartimento di Scienze Chimiche
Università degli Studi di Padova
Via Marzolo 1 35129 Padova
E-mail: marco.ruzzi@unipd.it

Particelle confinate [5]

L'equazione di Schroedinger per la particella confinata in uno spazio 1-dimensionale
Idealmente un campo di forze confinante una particella in uno spazio limitato 1-dimensionale è caratterizzato da un'energia potenziale $U(x)$ con andamento descritto da una funzione a buca 1-dimensionale.

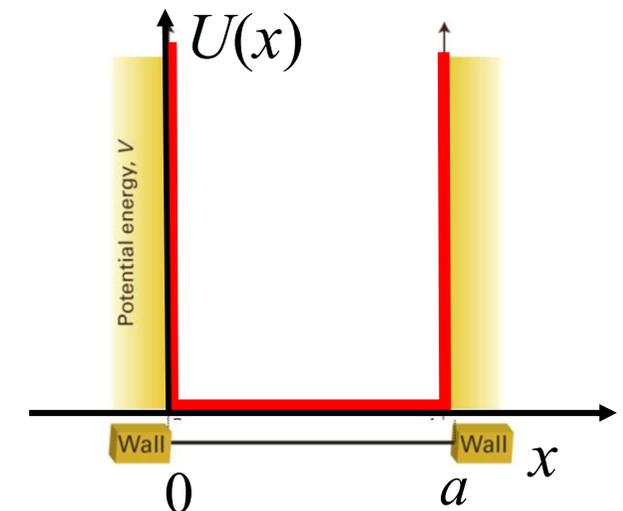
Analiticamente una buca di energia potenziale è descritta da una funzione a tratti del tipo:

$$U(x,t) = U(x) = \begin{cases} U_0 & x < 0 \\ 0 & 0 \leq x \leq a \\ U_0 & x > a \end{cases}$$



La particella risulta confinata nella regione $0 < x < a$ se la buca di energia potenziale ha pareti di altezza infinita:

$$U(x,t) = U(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq a \\ \infty & \text{altrimenti} \end{cases}$$



Particelle confinate [6]

L'equazione di Schroedinger allo stato stazionario per una particella confinata in una buca di potenziale stazionaria a pareti infinite si scrive:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

con:

$$U(x) = \begin{cases} 0 & 0 \leq x \leq a \\ \infty & \text{altrimenti} \end{cases}$$

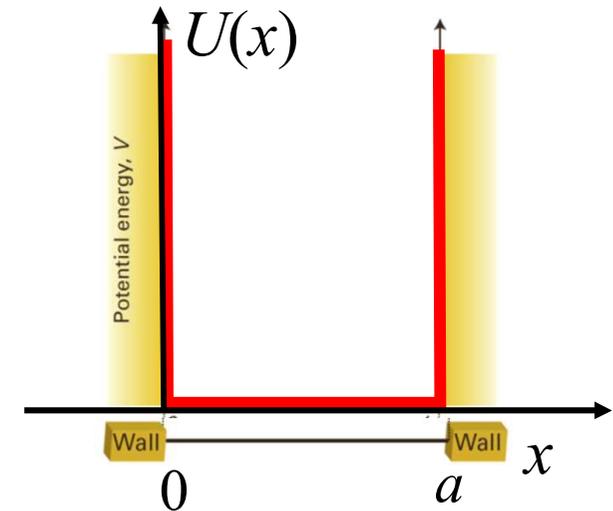
In tal caso l'equazione di Schroedinger nella regione di confinamento ($0 \leq x \leq a$) si scrive:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x)$$

con le seguenti condizioni al contorno sulle soluzioni:

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

Tali condizioni al contorno impongono una funzione d'onda nulla in quelle regioni di spazio (pareti) caratterizzate da un'energia potenziale $U(x)$ tendente ad infinito...



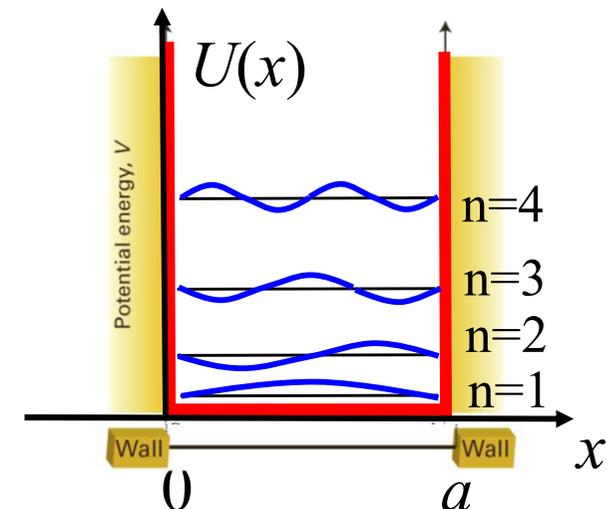
Particelle confinate [7]

La risoluzione dell'equazione di Schroedinger fornisce le funzioni d'onda $\psi_n(x)$ di stato stazionario (autofunzioni) e i corrispondenti valori E_n (autovalori) che descrivono, rispettivamente, i possibili stati e le possibili energie della particella quantistica confinata nella buca.

Valgono:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{a} \quad (n \text{ intero positivo})$$

$$E_n = \frac{h^2}{8m} \frac{n^2}{a^2}$$



Le condizioni al contorno imposte dal confinamento della particella nella buca implicano necessariamente l'introduzione di un numero quantico n (intero positivo) nella forma analitica delle soluzioni (autofunzioni $\psi_n(x)$)...

Tale numero quantico caratterizza anche gli autovalori E_n dell'equazione e dunque determina i possibili valori di energia discreti assunti dalla particella confinata...

Si noti che lo stato di minima energia ($n = 1$) ha un'energia (cinetica) non nulla:

$$E_1 = \frac{h^2}{8m} \frac{1}{a^2}$$

Esercizi [66]

Esercizio 30

Una particella di massa $6.65 \cdot 10^{-27}$ Kg è confinata in una buca di potenziale a pareti infinite di larghezza L . L'energia del livello caratterizzato da $n = 3$ è $2.00 \cdot 10^{-24}$ J. Calcolare la larghezza della buca di potenziale sapendo che vale $E_n = n^2 h^2 / 8mL^2$.

A partire dalla relazione:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

si ottiene:

$$L = \pm \left(\frac{n^2 h^2}{8mE_n} \right)^{1/2} = \pm \frac{nh}{(8mE_n)^{1/2}}$$

scartando la soluzione negativa (per senso fisico) si trova:

$$L = \frac{3 \cdot (6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Js})}{\left(8 \cdot (6.65 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}) \cdot (2.00 \cdot 10^{-24} \text{ J}) \right)^{1/2}} = 6.09 \cdot 10^{-9} \text{ m} = 6.09 \text{ nm}$$



Esercizi [67]

Esercizio 31

Si consideri una buca di potenziale di larghezza L e una particella confinata al suo interno descritta dalla funzione d'onda è $\psi_n(x) = (2/L)^{1/2} \text{sen}(n\pi x/L)$. Calcolare la posizione della particella per la quale la densità di probabilità di essere trovata risulta del 25% della massima densità di probabilità ottenuta quando $n=1$.

Vale:

$$\psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Per $n=1$ la funzione d'onda e la densità di probabilità risultano:

$$\psi_1(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

$$|\psi_1(x)|^2 = \left(\frac{2}{L}\right) \text{sen}^2\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

La densità di probabilità è massimizzata nelle posizioni x che verificano:

$$\frac{\pi x}{L} = \frac{\pi}{2} + k\pi \quad \text{con } k = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Esercizi [68]

In tal caso la densità di probabilità risulta massima nelle posizioni:

$$x = \frac{1}{2}L, \frac{3}{2}L, \frac{5}{2}L, \frac{7}{2}L, \dots$$

Di queste posizioni l'unica posizione accettabile (perché confinata all'interno della buca) risulta:

$$x = \frac{1}{2}L$$

e in questa posizione la densità di probabilità (massima) vale:

$$\left| \psi_1 \left(\frac{L}{2} \right) \right|^2 = \left(\frac{2}{L} \right) \text{sen}^2 \left(\frac{\pi L}{L 2} \right) = \frac{2}{L}$$

La posizione x per la quale la densità di probabilità risulta essere il 25% della densità di probabilità appena trovata (il 25% della densità di probabilità massima), verifica la seguente equazione:

$$\left| \psi_1 (x) \right|^2 = \left(\frac{2}{L} \right) \text{sen}^2 \left(\frac{\pi x}{L} \right) = \frac{1}{4} \frac{2}{L} = \frac{1}{2L}$$

Esercizi [69]

La posizione x cercata (per la quale la densità di probabilità risulta essere il 25% della densità di probabilità massima), verifica dunque:

$$\text{sen}^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) = \frac{1}{4}$$

ossia:

$$\frac{\pi x}{L} = \text{arcsen}\left(\pm \frac{1}{2}\right)$$

$$x = \pm \frac{L}{\pi} \text{arcsen}\left(\frac{1}{2}\right) = \pm 0.17L$$



Esercizi [70]

Esercizio 32

Calcolare la separazione energetica tra i livelli $n=4$ e $n=5$ di un atomo di deuterio in una buca uno-dimensionale di larghezza $L=5.0$ nm.

A partire dalla relazione:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

si calcola:

$$E_5 - E_4 = \frac{25h^2}{8mL^2} - \frac{16h^2}{8mL^2} = \frac{9h^2}{8mL^2}$$

ossia:

$$E_5 - E_4 = \frac{9 \cdot (6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2}{8 \cdot (1.6605 \cdot 10^{-27} \text{ Kg}) \cdot (5.0 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2} = 5.9 \cdot 10^{-24} \text{ J}$$



Esercizi [71]

Esercizio 33

Si calcoli la separazione in energia espressa in J e in eV tra i due livelli caratterizzati da $n=2$ e $n=1$ di un elettrone in una buca di potenziale di larghezza $L=1.0$ nm a pareti infinite (box).

Una particella in una regione uno-dimensionale delimitata da due pareti infinite a $x=0$ e $x=L$ si trova in stati descritti da funzioni d'onda del tipo:

$$\Psi_n = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

con energie:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$$

La separazione in energia tra i due livelli $n=2$ e $n=1$ risulta:

$$E_2 - E_1 = \frac{4h^2}{8m_e L^2} - \frac{h^2}{8m_e L^2} = 3 \frac{h^2}{8m_e L^2}$$

Esercizi [72]

Inserendo i dati numerici:

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= 3 \frac{h^2}{8m_e L^2} \\ &= 3 \frac{(6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2}{8 \cdot 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ Kg} \cdot (1.0 \cdot 10^{-9} \text{ m})^2} \\ &= 3 \cdot 6.02 \cdot 10^{-20} \text{ J} \\ &= 18.06 \cdot 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

Conversione in eV:

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= 18.06 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 18.06 \cdot 10^{-20} \text{ J} \left(\frac{1}{1.602 \cdot 10^{-19}} \frac{\text{eV}}{\text{J}} \right) \\ &= 1.127 \text{ eV} \end{aligned}$$



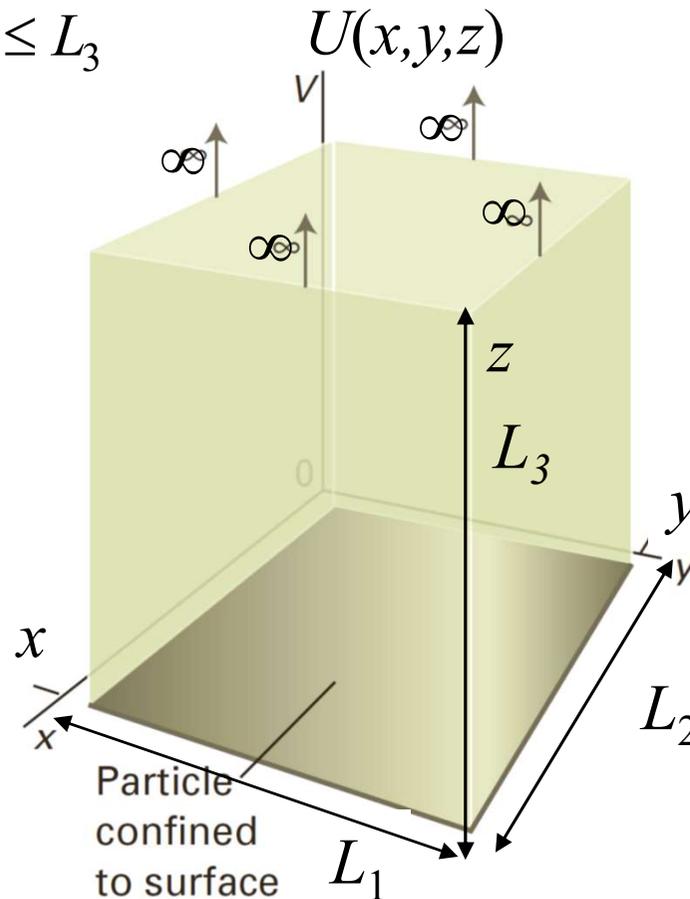
Particelle confinate [17]

L'equazione di Schroedinger per la particella confinata in uno spazio 3-dimensionale
L'estensione al caso 3-dimensionale è immediata...

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, y, z)}{\partial z^2} + U(x, y, z) \psi(x, y, z) = E \psi(x, y, z)$$

In questo caso la particella è vincolata da sei barriere di energia infinita a rimanere in un volume xyz (ad esempio un parallelepipedo di lati L_1 , L_2 e L_3).

$$0 \leq x \leq L_1, 0 \leq y \leq L_2, 0 \leq z \leq L_3$$



Particelle confinate [18]

La risoluzione dell'equazione di Schroedinger fornisce le autofunzioni e i corrispondenti autovalori che descrivono, rispettivamente, gli stati e le energie dei diversi stati della particella confinata nel volume 3-dimensionale:

$$\Psi_{n_1, n_2, n_3}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{L_1 L_2 L_3}} \operatorname{sen} \frac{n_1 \pi x}{L_1} \operatorname{sen} \frac{n_2 \pi y}{L_2} \operatorname{sen} \frac{n_3 \pi z}{L_3} \quad \begin{array}{l} 0 \leq y \leq L_2 \\ 0 \leq x \leq L_1 \\ 0 \leq z \leq L_3 \end{array}$$
$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right)$$

Stati energeticamente degeneri

Nei sistemi a più dimensioni è tipico trovare stati energeticamente degeneri ossia stati descritti da differenti funzioni d'onda ma caratterizzati dalla medesima energia.

In particolare la degenerazione è correlabile alla simmetria del sistema (nei casi visti alla simmetria della buca di potenziale)...

Esempio

Considerando la buca di potenziale 2-dimensionale quadrata ($L_1=L_2=L$) valgono:

$$\Psi_{n_1, n_2}(x, y) = \sqrt{\frac{4}{L^2}} \operatorname{sen} \frac{n_1 \pi x}{L} \operatorname{sen} \frac{n_2 \pi y}{L} \quad E_{n_1, n_2} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2)$$

e ponendo (per comodità di notazione):

$$E_0 = h^2/8mL^2$$

è facile vedere che (ad esempio):

gli stati: $(n_1, n_2) = (2, 1)$ e $(n_1, n_2) = (1, 2)$ sono degeneri (vale: $E_{(2,1)} = E_{(1,2)} = 5E_0$);
 gli stati: $(n_1, n_2) = (1, 7)$ e $(n_1, n_2) = (5, 5)$ sono degeneri (vale: $E_{(1,7)} = E_{(5,5)} = 50E_0$).



Esercizi [73]

Esercizio 34

Si consideri una particella in una buca di potenziale cubica. Si calcoli la degenerazione dello stato che è caratterizzato da un'energia pari a tre volte quella dello stato fondamentale.

Per il caso tridimensionale l'energia di una particella confinata in una buca di potenziale vale:

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right) \frac{h^2}{8m} \quad 0 \leq x \leq L_1, 0 \leq y \leq L_2, 0 \leq z \leq L_3 .$$

Se la geometria della buca è cubica ($L_1 = L_2 = L_3 = L$) la formula sopra si semplifica:

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \left(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 \right) \frac{h^2}{8mL^2}$$

L'energia dello stato fondamentale è:

$$E_{1,1,1} = 3 \frac{h^2}{8mL^2}$$

Esercizi [74]

Il problema chiede la degenerazione dello stato con energia:

$$E = 3E_{1,1,1} = 3 \cdot 3 \frac{h^2}{8mL^2} = 9 \frac{h^2}{8mL^2}$$

Stati caratterizzati da (n_1, n_2, n_3) con energia pari a:

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) = \frac{h^2}{8mL^2} 9$$

sono evidentemente caratterizzati da numeri quantici (interi positivi non nulli) che verificano la condizione:

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 9$$

Esistono tre stati che verificano questa condizione:

$$(n_1, n_2, n_3) = (1, 2, 2), (2, 1, 2), (2, 2, 1)$$

La degenerazione dello stato caratterizzato da un'energia tre volte superiore a quella dello stato fondamentale è 3.



Esercizi [75]

Esercizio 35

Per una particella in una buca 2-dimensionale con dimensioni $L_1=L$ e $L_2=2L$ si trovi uno stato che è degenere con lo stato $n_1 = n_2 = 2$.

Per una buca 2-dimensionale vale:

$$E_{n_1, n_2} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right)$$

con n_1 e n_2 interi positivi non nulli.

Nel caso specifico, con $L_1=L$ e $L_2=2L$, vale:

$$E_{n_1, n_2} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L^2} + \frac{n_2^2}{4L^2} \right) = \frac{h^2}{8mL^2} \left(n_1^2 + \frac{n_2^2}{4} \right)$$

L'energia dello stato caratterizzato da $n_1 = n_2 = 2$ vale:

$$E_{2,2} = \frac{h^2}{8mL^2} \left(2^2 + \frac{2^2}{4} \right) = \frac{h^2}{8mL^2} 5$$

E' facile verificare che questo stato è degenere con lo stato $n_1=1$, $n_2=4$:

$$E_{1,4} = \frac{h^2}{8mL^2} \left(1^2 + \frac{4^2}{4} \right) = \frac{h^2}{8mL^2} 5$$



Particelle confinate [30]

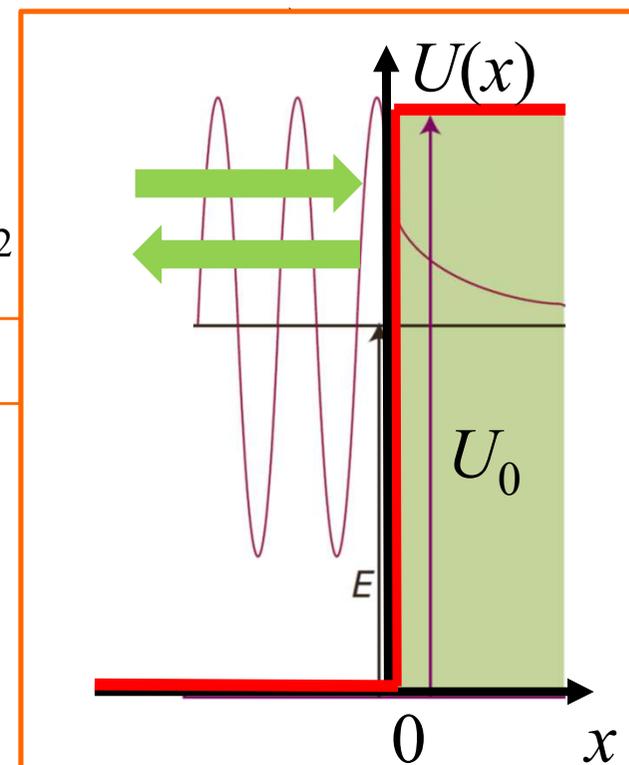
Alla fine le autofunzioni (allo stato stazionario) sono:

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{D}{2} \left(1 + i \frac{k_2}{k_1} \right) e^{ik_1 x} + \frac{D}{2} \left(1 - i \frac{k_2}{k_1} \right) e^{-ik_1 x} & x < 0 \quad (k_1) \\ D e^{-k_2 x} & x \geq 0 \quad (k_2) \end{cases}$$

mentre le funzioni d'onda complete si scrivono:

$$\Psi(x, t) = \begin{cases} \frac{D}{2} \left(1 + i \frac{k_2}{k_1} \right) e^{ik_1 x} e^{-i\omega t} + \frac{D}{2} \left(1 - i \frac{k_2}{k_1} \right) e^{-ik_1 x} e^{-i\omega t} \\ D e^{-k_2 x} e^{-i\omega t} \end{cases}$$

onda incidente onda riflessa



L'interpretazione della soluzione è che nella regione delle $x < 0$ la funzione d'onda è data dalla sovrapposizione di una funzione d'onda associata ad una particella incidente (in moto lungo l'asse positivo delle x) e di una funzione d'onda associata ad una particella riflessa (in moto lungo l'asse negativo delle x).

Particelle confinate [31]

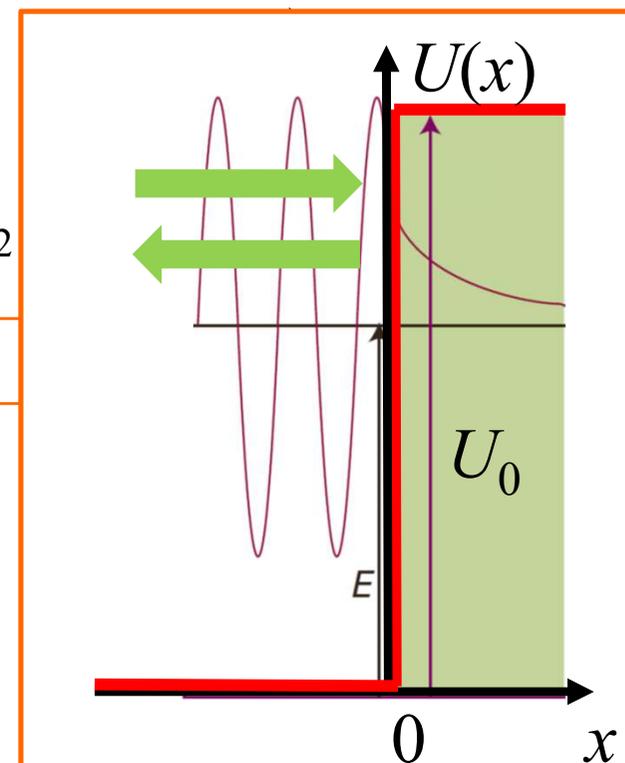
Alla fine le autofunzioni (allo stato stazionario) sono:

$$\psi(x) = \begin{cases} \frac{D}{2} \left(1 + i \frac{k_2}{k_1} \right) e^{ik_1 x} + \frac{D}{2} \left(1 - i \frac{k_2}{k_1} \right) e^{-ik_1 x} & x < 0 \quad (k_1) \\ D e^{-k_2 x} & x \geq 0 \quad (k_2) \end{cases}$$

mentre le funzioni d'onda complete si scrivono:

$$\Psi(x, t) = \begin{cases} \frac{D}{2} \left(1 + i \frac{k_2}{k_1} \right) e^{ik_1 x} e^{-i\omega t} + \frac{D}{2} \left(1 - i \frac{k_2}{k_1} \right) e^{-ik_1 x} e^{-i\omega t} \\ D e^{-k_2 x} e^{-i\omega t} \end{cases}$$

onda incidente onda riflessa



Il coefficiente di riflessione R quantistico (rapporto fra il modulo quadro dell'onda riflessa e il modulo quadro dell'onda incidente) risulta:

$$R = \frac{(1 - ik_2/k_1)^* (1 - ik_2/k_1)}{(1 + ik_2/k_1)^* (1 + ik_2/k_1)} = \frac{|(1 - ik_2/k_1)|^2}{|(1 + ik_2/k_1)|^2} = 1$$

Il risultato esprime il fatto che nella regione per $x < 0$, per $E < U_0$, la particella viene sempre riflessa, in accordo con quanto previsto anche dalla meccanica classica...

Particelle confinate [32]

Tuttavia la previsione quantistica sorprendente è che la probabilità di trovare la particella nella regione $x > 0$ non è zero:

$$\Psi(x, t) = \begin{cases} \frac{D}{2} \left(1 + i \frac{k_2}{k_1} \right) e^{ik_1 x} e^{-i\omega t} + \frac{D}{2} \left(1 - i \frac{k_2}{k_1} \right) e^{-ik_1 x} e^{-i\omega t} & x < 0 \\ D e^{-k_2 x} e^{-i\omega t} & x \geq 0 \end{cases}$$

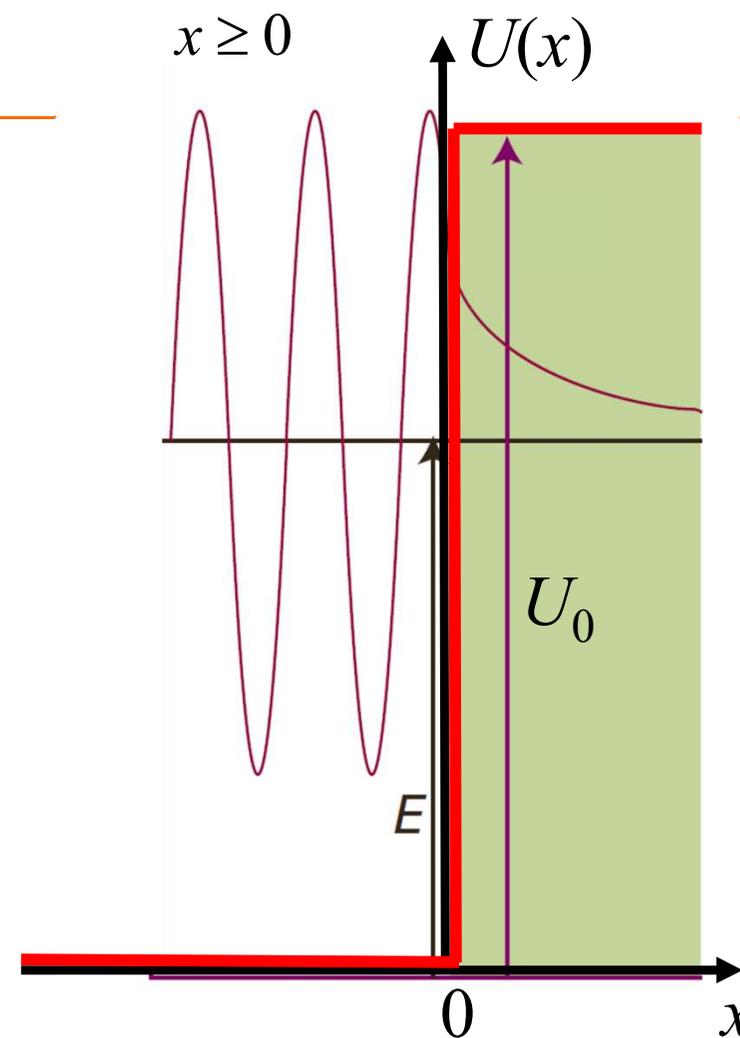
funzione d'onda
interna alla barriera

Per $x > 0$ vale:

$$\begin{aligned} |\Psi(x, t)|^2 &= \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) \\ &= \left(D^* e^{-k_2 x} e^{i\omega t} \right) \left(D e^{-k_2 x} e^{-i\omega t} \right) \\ &= |D|^2 e^{-2k_2 x} \quad \text{con } k_2 \text{ reale.} \end{aligned}$$

Conclusione non interpretabile classicamente:

la probabilità di trovare la particella nella regione $x > 0$, classicamente proibita, è finita e non nulla...



Particelle confinate [33]

La probabilità di trovare la particella nella regione $x > 0$, classicamente proibita, è finita e non nulla...

In particolare, per $x > 0$, valgono:

$$dw = |\Psi(x, t)|^2 dx = |D|^2 e^{-2k_2 x} dx$$

con:

$$k_2 = \sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar$$

In conclusione...

nella regione classicamente proibita ($x > 0$) il decadimento della densità di probabilità segue un andamento esponenziale...

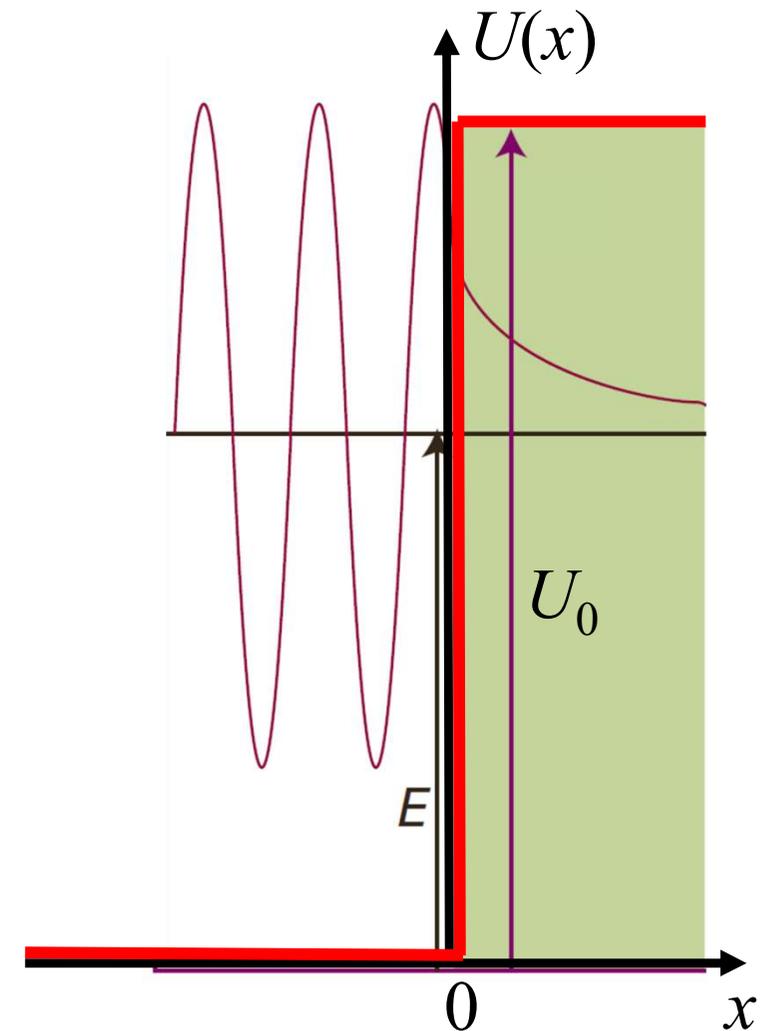
Tale decadimento è tanto più veloce quanto più:

(a) la particella ha massa elevata...

con masse macroscopiche la penetrazione è nulla.

(b) il termine $(U_0 - E)$ è elevato...

se $U_0 \rightarrow +\infty$ (gradino di altezza infinita) la penetrazione è nulla.



Esercizi [76]

Esercizio 36

La funzione d'onda all'interno di una barriera di potenziale di altezza U_0 e di larghezza estremamente lunga (al limite $+\infty$) è:

$$\psi(x) = Ne^{-kx}$$

Si calcoli:

- (a) la probabilità che la particella sia all'interno della barriera;
- (b) la profondità di penetrazione media della particella all'interno della barriera.

Valgono:

$$P_{[0,+\infty[} = \int_0^{+\infty} |\psi(x,t)|^2 dx = N^2 \int_0^{+\infty} e^{-2kx} dx = N^2 \left. \frac{e^{-2kx}}{-2k} \right|_0^{+\infty} = \frac{N^2}{2k}$$

$$\langle x \rangle = \int_0^{+\infty} \psi(x) x \psi^*(x) dx = N^2 \int_0^{+\infty} x e^{-2kx} dx = \frac{N^2}{(2k)^2} = \frac{N^2}{4k^2}$$



Esercizi [76]

Esercizio 36

Per calcolare la costante N di normalizzazione...

$$\int_0^{+\infty} \left(N e^{-kx} \right)^* \left(N e^{-kx} \right) dx = 1$$

$$N^2 \int_0^{+\infty} e^{-kx} e^{-kx} dx = 1$$

$$N^2 \int_0^{+\infty} e^{-2kx} dx = 1$$

$$N^2 \frac{e^{-2kx}}{-2k} \Big|_0^{+\infty} = 1$$

$$N^2 \left(0 + \frac{1}{2k} \right) = 1 \quad \Rightarrow \quad N = \pm (2k)^{1/2} \quad \psi_N(x) = N \psi(x) = \pm (2k)^{1/2} e^{-kx}$$

$$\langle x \rangle = \int_0^{+\infty} \psi(x) x \psi^*(x) dx = N^2 \int_0^{+\infty} x e^{-2kx} dx = \frac{1}{(2k)^2} = \frac{1}{4k^2}$$



Esercizi [76]

Esercizio 36

Per calcolare il valor medio di x ...

$$\int_0^{+\infty} x e^{-2kx} dx = \frac{e^{-2kx}}{-2k} x \Big|_0^{+\infty} - \int_0^{+\infty} \left(\frac{e^{-2kx}}{-2k} \right) 1 dx$$

$$= \frac{e^{-2kx}}{-2k} x \Big|_0^{+\infty} + \frac{1}{2k} \int_0^{+\infty} e^{-2kx} dx$$

$$= \frac{e^{-2kx}}{-2k} x \Big|_0^{+\infty} + \frac{1}{2k} \frac{e^{-2kx}}{-2k} \Big|_0^{+\infty}$$

$$= (0+0) + \frac{1}{2k} \left(0 + \frac{1}{2k} \right) = \frac{1}{4k^2} \quad \langle x \rangle = \frac{N^2}{4k^2} = \frac{2k}{4k^2} = \frac{1}{2k}$$

$$\langle x \rangle = \int_0^{\infty} \psi(x) x \psi(x) dx = N^2 \int_0^{\infty} x e^{-2kx} dx = \frac{N^2}{(2k)^2} = \frac{1}{4k^2}$$



Particelle confinate [39]

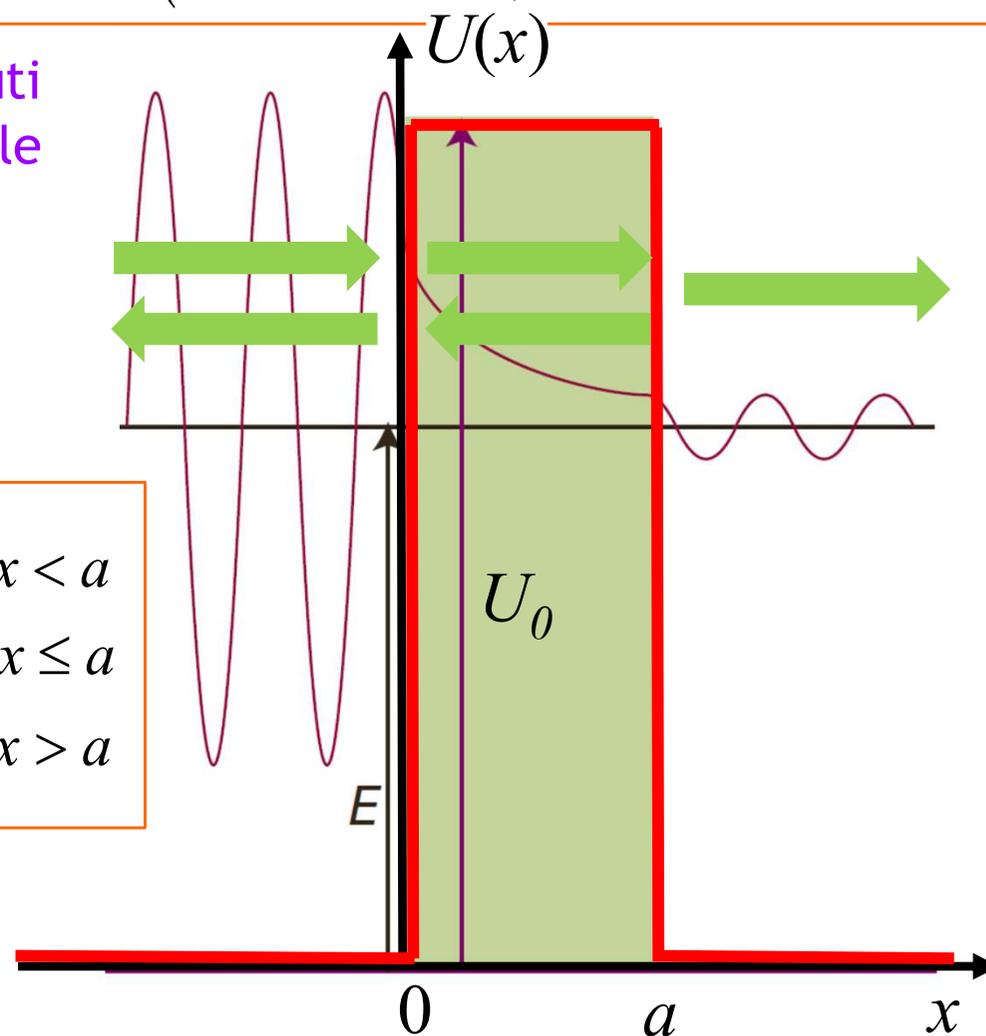
Alla fine la soluzione dell'equazione stazionaria si scrive:

$$\psi(x) = \begin{cases} A e^{ik_1 x} + B e^{-ik_1 x} & x < a \\ C e^{k_2 x} + D e^{-k_2 x} & 0 \leq x \leq a \\ F e^{ik_1 x} & x > a \end{cases} \quad \begin{cases} (k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar) \\ (k_2 = \sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar) \\ (k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar) \end{cases}$$

con $A=1$, B , C , D e F parametri ottenuti dalla risoluzione del sistema algebrico delle condizioni al contorno.

Le funzioni d'onda complete si scrivono:

$$\Psi(x,t) = \begin{cases} A e^{ik_1 x} e^{-i\omega t} + B e^{-ik_1 x} e^{-i\omega t} & x < a \\ C e^{k_2 x} e^{-i\omega t} + D e^{-k_2 x} e^{-i\omega t} & 0 \leq x \leq a \\ F e^{ik_1 x} e^{-i\omega t} & x > a \end{cases}$$



Particelle confinate [40]

In particolare nella regione $x > a$ la soluzione completa si scrive:

$$\Psi(x,t) = F e^{ik_1x} e^{-i\omega t}$$

con F coefficiente non nullo:

$$F = \frac{-4ik_1k_2}{(k_2 - ik_1)^2 e^{(ik_1+k_2)a} - (k_2 + ik_1)^2 e^{(ik_1+k_2)a}}$$

il che implica una densità di probabilità non nulla a destra della barriera:

$$|\Psi(x,t)|^2 = \Psi^*(x,t) \Psi(x,t) = F^* e^{-ik_1x} e^{+i\omega t} F e^{ik_1x} e^{-i\omega t} = |F|^2$$

con :

$$|F|^2 = \frac{4k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 + k_2^2)^2 \sinh^2 k_2 a + 4k_1^2 k_2^2} \quad \begin{aligned} & \left(k_1 = \sqrt{2mE} / \hbar \right) \\ & \left(k_2 = \sqrt{2m(U_0 - E)} / \hbar \right) \end{aligned}$$

Vale:

$$dw = |\Psi(x,t)|^2 dx = |F|^2 dx$$

La probabilità di trovare la particella nella regione $x > a$, oltre la barriera di potenziale, è finita e non nulla...

Il fenomeno, non spiegabile classicamente prende il nome di effetto tunnel...!

Particelle confinate [41]

A partire dalla soluzione trovata:

$$\psi(x) = \begin{cases} A e^{ik_1x} + B e^{-ik_1x} & x < a \\ C e^{k_2x} + D e^{-k_2x} & 0 \leq x \leq a \\ F e^{ik_1x} & x > a \end{cases} \quad \begin{cases} (k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar) \\ (k_2 = \sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar) \\ (k_1 = \sqrt{2mE}/\hbar) \end{cases}$$

con $A=1$, B , C , D e F parametri ottenuti dalla risoluzione del sistema algebrico delle condizioni al contorno.

è possibile calcolare la probabilità di penetrazione della barriera (rapporto tra la densità di probabilità della funzione d'onda associata alla particella trasmessa e la densità di probabilità della funzione d'onda associata alla particella incidente):

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{4k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 + k_2^2)^2 \sinh^2 k_2 a + 4k_1^2 k_2^2}$$

Alla fine dopo una certa quantità di calcoli...

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{1}{1+G} \quad G = \frac{(e^{a/D} - e^{-a/D})}{16\varepsilon(1-\varepsilon)} \quad D = \left[\frac{\hbar^2}{2m(U_0 - E)} \right]^{1/2} \quad \varepsilon = \frac{E}{U_0}$$

Particelle confinate [42]

Le espressioni per la penetrazione della barriera si semplificano considerando una barriera alta e stretta... :

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{1}{1+G} \quad G = \frac{\left(e^{a/D} - e^{-a/D}\right)^2}{16\varepsilon(1-\varepsilon)} \quad D = \left[\frac{\hbar^2}{2m(U_0 - E)} \right]^{1/2} \quad \varepsilon = \frac{E}{U_0}$$

Vale:

$$a/D = a \left[\frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} \right]^{1/2} = k_2 a$$

Nel limite in cui:

- (a) m risulti sufficientemente grande (massa macroscopica...);
- (b) il termine $(U_0 - E)$ risulti sufficientemente grande (barriera di energia potenziale sufficientemente alta rispetto all'energia della particella...);
- (c) a risulti sufficientemente grande (barriera lunga...);

vale:

$$a/D \gg 1 \Rightarrow e^{a/D} - e^{-a/D} \simeq e^{a/D} \Rightarrow G \simeq \frac{e^{2a/D}}{16\varepsilon(1-\varepsilon)} \gg 1 \Rightarrow T = \frac{1}{1+G} \simeq \frac{1}{G}$$

$$T \simeq G^{-1} = \frac{16\varepsilon(1-\varepsilon)}{\left(e^{a/D} - e^{-a/D}\right)^2} \simeq 16\varepsilon(1-\varepsilon)e^{-2a/D} \sim e^{-2a/D} \sim e^{-2k_2 a}$$

Conclusioni...

Vale:

$$T \sim e^{-2a/D} = e^{-2k_2 a} = e^{-2 \frac{\sqrt{2m(U_0 - E)}}{\hbar} a}$$

Nel limite in cui:

- (a) m risulti sufficientemente grande (massa macroscopica...);
- (b) il termine $(U_0 - E)$ risulti sufficientemente grande (barriera di energia potenziale sufficientemente alta rispetto all'energia della particella...);
- (c) a risulti sufficientemente grande (barriera lunga...);

la probabilità di penetrazione della barriera per effetto tunnel decresce esponenzialmente con lo spessore a della barriera e con il parametro k_2 ...

Esercizi [77]

Esercizio 37

Si calcoli la probabilità di penetrazione di un elettrone all'interno di una barriera di potenziale di altezza 2.00 eV e ampiezza 0.25 nm se la sua energia cinetica iniziale risulta di 0.90 eV.

Si utilizzano le formule trovate per la probabilità di penetrazione nel caso della barriera di potenziale:

$$T = \left[\frac{|A|^2}{|F|^2} \right]^{-1} = \frac{1}{1+G} \quad G = \frac{\left(e^{a/D} - e^{-a/D} \right)^2}{16\varepsilon(1-\varepsilon)}$$

con:

$$D = \frac{1}{k_2} = \left[\frac{\hbar^2}{2m(U_0 - E)} \right]^{1/2} \quad \varepsilon = \frac{E}{U_0}$$

con i dati forniti: $E=0.90$ eV, $U_0=2.00$ eV, $a=0.25$ nm e $m=m_e$.

Esercizi [78]

Inserendo i dati: $E=0.90$ eV, $U_0=2.00$ eV, $a=0.25$ nm e $m=m_e$, si ottiene:

$$D = \frac{1}{k_2} = \left[\frac{(1.055 \cdot 10^{-34} \text{ Js})^2}{2(9.109 \cdot 10^{-34} \text{ Kg})(1.1 \cdot 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J})} \right]^{1/2} = 1.86 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\varepsilon = \frac{E}{U_0} = \frac{0.90 \text{ eV}}{2.00 \text{ eV}} = 0.45$$

$$\frac{a}{D} = \frac{250 \text{ pm}}{186 \text{ pm}} = 1.34$$

$$G = \frac{(e^{1.34} - e^{-1.34})^2}{16 \cdot 0.45 \cdot 0.55} = 3.23$$

Alla fine la probabilità di penetrazione risulta:

$$T = \left[\frac{|A|^2}{|F|^2} \right]^{-1} = \frac{1}{1+G} = \frac{1}{1+3.23} = 0.24$$



La dinamica dei sistemi microscopici [36]

Descrizione formale della funzione d'onda

Una funzione d'onda deve essere quadrato sommabile.

Una funzione è una funzione quadrato sommabile se l'integrale:

$$w(\mathbf{r}, t) = \int_V |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = \int_V \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau$$

calcolato sull'intero dominio di esistenza V della funzione, risulta convergente.

In tal caso vale:

$$w(\mathbf{r}, t) = \int_V |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} = \int_V \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau < +\infty$$

L'insieme delle funzioni quadrato sommabili è definito insieme L_2 .

L'insieme L_2 ha la struttura di spazio vettoriale sul campo dei complessi \mathbb{C} .

Infatti:

(a) esiste un'addizione $+$ interna ad L_2 tale che $(L_2, +)$ è un gruppo abeliano,

ossia:

è commutativa;

è associativa;

ammette un unico elemento neutro (detto zero e indicato con 0) tale che:

$\forall \Psi \in L_2 \exists \Phi \in L_2$ tale che $\Psi + \Phi = 0$; Φ è detto opposto di Ψ ed è indicato con $-\Psi$

(b) esiste una moltiplicazione degli elementi di L_2 per uno scalare, cioè per un

elemento del campo, tale: $\forall c_1, c_2 \in \mathbb{C}, \Psi_1, \Psi_2 \in L_2$

è distributiva rispetto all'addizione:

$$c_1(\Psi_1 + \Psi_2) = c_1\Psi_1 + c_1\Psi_2$$

$$(c_1 + c_2)\Psi_1 = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_1$$

e vale la proprietà: $\forall c_1, c_2 \in \mathbb{C}, \Psi \in L_2$

$$c_1(c_2)\Psi = (c_1c_2)\Psi$$

Lo spazio L_2 è uno spazio vettoriale normato.

Uno spazio vettoriale normato è detto spazio di Hilbert.

Infatti su L_2 è possibile definire il prodotto scalare (Ψ, Φ) :

$$(\Psi, \Phi) = \int_V \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Phi(\mathbf{r}, t) d\tau$$

tale che: $\forall \lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}, \quad \forall \Psi, \Phi_1, \Phi_2 \in L_2$

valga:

(a) $(\Psi, \Phi_1) = (\Phi_1, \Psi)^*$;

(b) $(\Psi, \lambda_1 \Phi_1 + \lambda_2 \Phi_2) = \lambda_1 (\Psi, \Phi_1) + \lambda_2 (\Psi, \Phi_2)$;

e induca su L_2 la norma:

$$|\Psi|^2 = (\Psi, \Psi) = \int_V \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau \geq 0$$

Allora possiamo affermare che...

Lo spazio L_2 delle funzioni d'onda $\Psi(\mathbf{r}, t)$ quadrato integrabili è uno spazio di Hilbert su \mathbb{C} con prodotto scalare:

$$(\Psi, \Phi) = \int_V \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Phi(\mathbf{r}, t) d\tau$$

che induce sullo spazio stesso la norma quadrata:

$$|\Psi|^2 = (\Psi, \Psi) = \int_V \Psi^*(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, t) d\tau \geq 0$$

Esercizio Zoom

Esercizio (aggiunto)

Un elettrone confinato in una buca 1-dimensionale di larghezza L è descritto dall'autofunzione:

$$\psi_1(x) = \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

definita nel dominio $0 \leq x \leq L$. Fuori dal dominio la funzione d'onda è nulla. Si dimostri che le funzioni d'onda caratterizzate dai numeri quantici $m=1$ e $n=2$ sono tra loro ortogonali.

Le funzioni d'onda ψ_1 e ψ_2 sono ortogonali se vale:

$$\int \psi_1^* \psi_2 dx = 0$$

sull'intero dominio dove sono definite.

Quindi le funzioni d'onda:

$$\psi_1(x) = \text{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

$$\psi_2(x) = \text{sen}\left(\frac{2\pi x}{L}\right)$$

sono ortogonali se, nella regione $0 \leq x \leq L$, vale:

$$\int_0^L \text{sen}\left(\frac{\pi x}{L}\right) \text{sen}\left(\frac{2\pi x}{L}\right) dx = 0$$

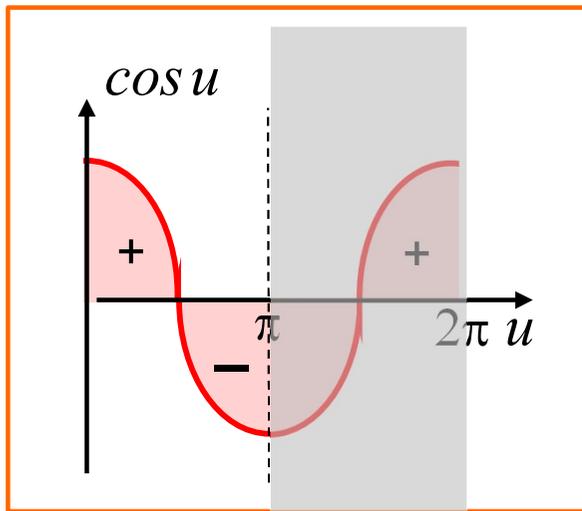
Esercizio Zoom

Eseguendo la sostituzione:

$$\pi x/L = u \quad x = u L/\pi \quad dx = du L/\pi$$

si può scrivere:

$$\begin{aligned} \int_0^L \text{sen}(\pi x/L) \text{sen}(2\pi x/L) dx &= (L/\pi) \int_0^\pi \text{sen}(u) \text{sen}(2u) du \\ &= (L/\pi) \int_0^\pi \text{sen}(u) 2\text{sen}(u) \cos(u) du \\ &= (2L/\pi) \int_0^\pi \text{sen}^2(u) \cos(u) du \\ &= (2L/\pi) \int_0^\pi (1 - \cos^2(u)) \cos(u) du \\ &= (2L/\pi) \left(\int_0^\pi \cos(u) du - \int_0^\pi \cos^3(u) du \right) \\ &= (2L/\pi) \left(\text{sen}(u) \Big|_0^\pi - \int_0^\pi \cos^3(u) du \right) \\ &= (2L/\pi) \int_0^\pi \cos^3(u) du = 0 \end{aligned}$$



L'ultimo integrale è nullo in quanto la funzione integranda è una funzione pari e l'integrale è esteso nel semiperiodo $[0, \pi]$.

L'asserto sull'ortogonalità è dunque dimostrato. ■

Esercizio Zoom

Esercizio (aggiunto)

Un elettrone confinato in una buca 1-dimensionale di larghezza L è descritto dall'autofunzione:

$$\psi_1(x) = \cos(n\pi x/L) \quad n = 1, 3, 5, \dots$$

definita nel dominio $-L/2 \leq x \leq +L/2$. Fuori dal dominio la funzione d'onda è nulla. Si dimostri che le funzioni d'onda caratterizzate dai numeri quantici $n=1$ e $n=3$ sono tra loro ortogonali.

Le funzioni d'onda ψ_1 e ψ_3 sono ortogonali se vale:

$$\int \psi_1^* \psi_3 dx = 0$$

sull'intero dominio dove sono definite.

Quindi le funzioni d'onda:

$$\psi_1(x) = \cos(\pi x/L)$$

$$\psi_3(x) = \cos(3\pi x/L)$$

sono ortogonali se, nella regione $-L/2 \leq x \leq +L/2$, vale:

$$\int_{-L/2}^{+L/2} \cos(\pi x/L) \cos(3\pi x/L) dx = 0$$

Esercizio Zoom

Vale:

$$\begin{aligned} \int_{-L/2}^{L/2} \cos(\pi x/L) \cos(3\pi x/L) dx &= \\ &= -\left(L/4\pi\right) \operatorname{sen}(-2\pi x/L) + \left(L/8\pi\right) \operatorname{sen}(4\pi x/L) \Big|_{-L/2}^{L/2} = 0 \end{aligned}$$

Le due funzioni d'onda sono dunque ortogonali.

