

## Applicazioni alla meccanica quantistica

Considero l'equazione di Schrödinger per gli autovalori

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

e prendo un s.o.n.c. di funzioni  $u_j(x)$ .  $\psi$  si potrà esprimere come combinazione lineare di queste

$$\psi(x) = \sum_{j=1}^{\infty} c_j u_j(x)$$

Moltiplicando a destra per  $u_i(x)$  e integrando trovo

$$\sum_{j=1}^N c_j \int u_i(x) \hat{H} u_j(x) dx = E \sum_{j=1}^N c_j \delta_{ij} = E c_i$$

$$\sum_{j=1}^N H_{ij} c_j = E c_i$$

Posso quindi trovare gli autovalori diagonalizzando la matrice  $H$

I coefficienti  $c_j$  forniscono invece le autofunzioni, dato che sono i coefficienti dell'espansione in una base ortonormale, e la combinazione lineare dei vettori della base con questi coefficienti dà la funzione d'onda

## Riscaldare le equazioni

Non è il caso di fare calcoli numerici portandosi dietro la costante di Planck.

Nel caso dell'oscillatore armonico, l'equazione di Schrödinger stazionaria è

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi(x) = E\psi(x)$$

conviene fare la solita sostituzione

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} x \quad \varepsilon = \frac{2E}{\hbar\omega}$$

si trova

$$-\psi''(\xi) + \xi^2\psi(\xi) = \varepsilon\psi(\xi)$$

# Approssimazioni

Il problema deve essere approssimato prima di essere risolto

- un autostato può essere espanso in autostati  $|u_n\rangle$  di una hamiltoniana  $H_0$  che si sa risolvere esattamente
- posso usare solo un numero finito di vettori della base

$$|\psi\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} c_n |u_n\rangle \rightarrow \sum_{k=0}^{N_{max}} c_n |u_n\rangle$$

Qual è un valore ragionevole di  $N_{max}$ ?

- Lo stato di  $H$  di una certa energia sarà fatto di stati di  $H_0$  di energia non troppo diversa;
- devo quindi includere le  $|u_n\rangle$  di energia più bassa;
- gli autovalori saranno tanto più imprecisi quanto più è alta l'energia;
- posso integrare solo su un intervallo finito

$$\langle \psi_i^0 | H | \psi_j^0 \rangle = \int_{-L/2}^{+L/2} dx \psi_i^*(x) H(x) \psi_j(x)$$

- se mi restringo a un intervallo di larghezza  $L$  una possibile base è quella dell'espansione in serie di Fourier, seni e coseni.

## Parità

Posso prendere

$$u_j(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{2\pi}{L} jx\right)$$

oppure

$$u_j(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{2\pi}{L} jx\right)$$

che sono autofunzioni pari e dispari della particella libera nell'intervallo  $[-L/2, L/2]$ ; la loro energia è proporzionale a  $j^2$ , quindi devo includere tutti gli autostati con  $j$  più bassi.

In generale dovrò usare entrambi tipi di autofunzioni, ma se so in precedenza che le autofunzioni hanno una parità definita posso limitarmi solo a seni o solo a coseni.

Per l'oscillatore armonico posso calcolare prima le autofunzioni pari e poi, allo stesso modo, quelle dispari. Nel primo caso avrò

$$\frac{2}{L} \int_{-L/2}^{L/2} d\xi \cos\left(\frac{2\pi}{L} i\xi\right) \left( \left(\frac{2\pi}{L} j\right)^2 + \xi^2 \right) \cos\left(\frac{2\pi}{L} j\xi\right)$$

Calcolo poi gli autovalori di  $\hat{H}$  e i  $c_j$ , e le autofunzioni  $\psi$  saranno date da:

$$\psi(\xi) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sum_{j=1}^N c_j \cos\left(\frac{2\pi}{L} j\xi\right)$$

Per le autofunzioni dispari ho invece

$$\frac{2}{L} \int_{-L/2}^{L/2} d\xi \sin\left(\frac{2\pi}{L} i\xi\right) \left( \left(\frac{2\pi}{L} j\right)^2 + \xi^2 \right) \sin\left(\frac{2\pi}{L} j\xi\right)$$

$$\psi(\xi) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sum_{j=1}^N c_j \sin\left(\frac{2\pi}{L} j\xi\right)$$

## Verifiche

Si possono fare alcune verifiche ed esercizi

- per  $\omega = 0$  gli elementi di matrice diversi da zero sono solo quelli diagonali
- i valori di  $L$  sono arbitrari, come pure l'ordine  $N_{max}$  della matrice che diagonalizziamo. È necessario verificare che il risultato finale non cambia se si incrementano  $L$  e  $N$ .
- quando ho trovato un autovalore seleziono quello più basso che si comporta come  $e^{-x^2/2}$
- faccio un grafico dell'autofunzione in funzione di  $x$

## Soluzione con le equazioni differenziali

L'equazione

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

dove il potenziale si annulla abbastanza rapidamente all'infinito, si può risolvere anche usando i metodi numerici per le equazioni differenziali ordinarie. Per prima cosa riscalo l'equazione ponendo (per  $E < 0$ ):

$$\tilde{V}(x) = \frac{2m}{\hbar^2}V(x) \quad k^2 = \frac{-2mE}{\hbar^2}$$

diventa:

$$\psi''(x) + (k^2 - \tilde{V}(x))\psi(x) = 0$$

I problemi sono due:

- come fissare le condizioni iniziali
- come selezionare i valori dell'energia che corrispondono a un'autostato

La soluzione dipende da due costanti arbitrarie: una può essere fissata con la normalizzazione. ma l'equazione è del 2° ordine e quindi ho bisogno di una condizione in più

Per il secondo problema posso selezionare gli stati legati in base alla condizione che

$$\psi(x) \sim \exp(-k|x|) \quad k = \sqrt{-2mE}/\hbar \quad x \rightarrow \pm\infty$$

Questa condizione suggerisce un metodo per calcolare  $\psi$

- Fisso un'energia  $E$ ;
- scelgo arbitrariamente  $\psi(x)$  con  $x$  molto grande e negativo;
- prendo  $\psi(x + \Delta)$  in accordo con le condizioni asintotiche: dato che

$$\psi(x) = C \exp(-k|x|) \quad \text{e} \quad \psi(x + \Delta) = C \exp(-k|x|) \exp(k\Delta)$$

ho che

$$\psi(x + \Delta) = \exp(k\Delta)\psi(x)$$

- integro l'equazione di Schrödinger e guardo se  $\psi(x) \rightarrow 0$  per  $x \rightarrow +\infty$ : se sì ho un autovalore, altrimenti no.

Un esempio è la buca di potenziale definita da

$$V(x) = -U_0 \quad |x| \leq a \quad \text{e zero altrove}$$

ponendo  $2mU_0/\hbar^2 = \tilde{U}_0$  l'equazione diventa

$$\psi''(x) + (k^2 - \tilde{U}_0)\psi(x) = 0 \quad |x| \leq a$$

$$\psi''(x) + k^2\psi(x) = 0 \quad |x| \leq a$$

- ogni autofunzione ha un numero di zeri superiore di uno rispetto a quella con valore immediatamente più basso
- l'autostato si ha per il valore dell'energia per cui il numero di zeri aumenta (ha a che fare con la condizione asintotica  $\psi(x) \rightarrow 0 \quad x \rightarrow \infty$ )
- Posso quindi usare questo come criterio di ricerca degli autovalori
- attenzione alla funzione d'onda: andando verso l'origine  $\psi$  cresce esponenzialmente
- condizioni iniziali:  $\psi_1 = \exp(k\Delta)\psi_0$  fornisce la derivata che vale

$$\psi'_0 = (\exp(k\Delta) - 1)\psi_0$$