

1 Separazione spazio tempo: quando H non dipende da t .

Partiamo dalla equazione di Schrödinger

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle$$

Tutte le volte che l' H e' indipendente dal tempo (che coincide con tutti i casi che studieremo noi in questo corso) possiamo cercare una soluzione fattorizzata nello spazio e nel tempo

$$\psi(x, t) = \phi(x)g(t)$$

In questo caso

$$i\hbar \phi(x) \frac{d}{dt} g(t) = g(t) H \phi(x) \quad i\hbar \frac{1}{g(t)} \frac{d}{dt} g(t) = \frac{1}{\phi(x)} H \phi(x)$$

Poiche' l' uguaglianza deve valere per ogni tempo e per ogni punto dello spazio, entrambi i membri devono essere uguali alla stessa costante E

$$\frac{d}{dt} g(t) = -i \frac{E}{\hbar} g(t) \quad H \phi(x) = E \phi(x)$$

per cui

$$g(t) = e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \quad H \phi(x) = E \phi(x)$$

e

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

Questa soluzione ci insegna che i possibili valori di E , soluzione dell' equazione $H \phi(x) = E \phi(x)$, sono quelli che determinano l' evoluzione temporale della funzione d' onda.

2 Particella Libera: Studio della funzione d' onda in 1 dimensione

Nel caso di una particella libera, $H = \frac{P^2}{2m}$. Questa hamiltoniana commuta con l' operatore P , ma non con l' operatore X . La quantita' di moto dunque si conserva ma la posizione cambia nel tempo.

Possiamo immediatamente scrivere, se ci limitiamo alla posizione media

$$\frac{d \langle X \rangle}{dt} = \frac{1}{i\hbar} \langle [X, H] \rangle = \frac{1}{i\hbar} \frac{i\hbar}{m} \langle P \rangle = \frac{\langle P \rangle}{m}$$

cioe' come nel caso classico.

Nella base $|x\rangle$

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

la cui soluzione e' $\psi(x) = Ae^{ikx}$ con

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

La soluzione completa nel tempo e' dunque

$$\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)}$$

con

$$\omega = \frac{\hbar k^2}{2m}$$

La $\psi(x, t)$ cosi' definita non e' strettamente normalizzabile. Coincide con una autofunzione della base $|\mathbf{p}\rangle$. Come abbiamo visto una sua combinazione lineare del tipo

$$\psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k) e^{i(kx - \omega(k)t)} dk$$

dove $g(k)$ e' la trasformata di Fourier di $\psi(x, 0)$ e' una soluzione lecita (quadrato integrabile).

Esaminiamo l'evoluzione nel tempo di un pacchetto gaussiano la cui funzione d'onda al tempo $t = 0$ e'

$$\psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{1}{2\pi\sigma_k^2} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-(k' - k_0)^2 / 4\sigma_k^2} e^{ik'x} dk' = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k') e^{ik'x} dk'$$

cioe' una $g(k)$ il cui modulo quadro e'

$$|g(k')|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_k^2}} e^{-(k' - k_0)^2 / 2\sigma_k^2}$$

cioe' una gaussiana normalizzata con valor medio k_0 e varianza σ_k . Chiamando $k = k' - k_0$

$$\psi(x, 0) = e^{ik_0x} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{2\pi\sigma_k^2} \right)^{\frac{1}{4}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-k^2 / 4\sigma_k^2} e^{ikx} dk$$

Integrando su k (completando il quadrato)

$$\psi(x, 0) = e^{ik_0x} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{2\pi\sigma_k^2} \right)^{\frac{1}{4}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-k^2 / 4\sigma_k^2} e^{ikx} e^{-x^2 \sigma_k^2} e^{-(ix)^2 \sigma_k^2} dk =$$

$$= e^{ik_0x} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{2\pi\sigma_k^2} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-x^2\sigma_k^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-[k/2\sigma_k - ix\sigma_k]^2} dk =$$

e chiamando $t = (k/2\sigma_k - ix\sigma_k)\sqrt{2}$ (so that $\sqrt{2}\sigma_k dt = dk$)

$$e^{ik_0x} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{1}{2\pi\sigma_k^2} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-x^2\sigma_k^2} \sqrt{2}\sigma_k \int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2/2} dt$$

e sostituendo $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2/2} dt = \sqrt{2\pi}$

$$= e^{ik_0x} \left(\frac{4\sigma_k^2}{2\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-x^2\sigma_k^2}$$

Se ora indichiamo $\sigma_k^2 = 1/4\sigma_x^2$ possiamo scrivere

$$\psi(x, 0) = e^{ik_0x} \left(\frac{1}{2\pi\sigma_x^2} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-x^2/4\sigma_x^2}$$

il cui modulo quadro e' una gaussiana normalizzata con varianza σ_x^2 .

$$|\psi(x, 0)|^2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_x^2}} e^{-x^2/2\sigma_x^2}$$

Ora, se ci ricordiamo che $p = \hbar k$ e che $\sigma_x^2\sigma_k^2 = \frac{1}{4}$ troviamo che il prodotto delle varianze su x e p_x e'

$$\Delta x \Delta p_x = \frac{\hbar}{2}$$

Per calcolare l' evoluzione nel tempo dobbiamo ripetere gli stessi calcoli, questa volta inserendo il termine $i\omega(k)t$ nel completamento del quadrato. Il risultato che si trova e'

$$\psi(x, t) = \left(\frac{8\sigma_x^2}{\pi} \right)^{1/4} \frac{e^{i\psi}}{\left(16\sigma_x^2 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2} \right)^{1/4}} e^{ik_0x} e^{\left\{ -\frac{\left[x - \frac{\hbar k_0}{m} t \right]^2}{4\sigma_x^2 + \frac{2i\hbar t}{m}} \right\}}$$

il cui modulo quadro e'

$$|\psi(x, t)|^2 = \left(\frac{2}{4\sigma_x^2\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\left(1 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2 16\sigma_x^4} \right)^{1/2}} e^{\left\{ -\frac{8\sigma_x^2 \left[x - \frac{\hbar k_0}{m} t \right]^2}{16\sigma_x^4 + \frac{4\hbar^2 t^2}{m^2}} \right\}}$$

L'evoluzione nel tempo mostra che $|\psi(x, t)|^2$ rimane gaussiana con una varianza Δx^2 che cresce nel tempo. Inoltre il pacchetto si sposta con velocità costante (e' ora centrato intorno $\frac{\hbar k_0}{m}t$). Il centro del pacchetto si muove quindi proprio con velocità p/m . Quindi, possiamo pensare ad una particella libera come ad un "pacchetto" di onde piane, combinate insieme in modo tale da creare una funzione d'onda quadrato integrabile. La diversa velocità di propagazione delle varie componenti determina l'allargamento del pacchetto.

Alcune considerazioni interessanti sono:

- $|g(k)|$ non e' funzione del tempo. La varianza in δk non cambia. Questo e' dovuto al fatto che $H = P^2/2m$ e quindi P e P^2 commutano con H . Quindi P si conserva.
- La varianza σ_k^2 determina quante componenti di "velocità" compongono la particella. Se avessimo un insieme di particelle classiche con velocità iniziale distribuita con la stessa varianza al tempo 0, troveremmo queste particelle distribuite con una varianza piu' grande al tempo t . La varianza quantistica cresce invece con

$$\sigma_x^2(t) = \sigma_x^2 \left(1 + \frac{\hbar^2 t^2}{4\sigma_x^4 m^2} \right)$$

una parabola i cui asintoti coincidono con il caso classico.

3 Buca Infinita

Supponiamo di avere un potenziale nullo tra $-\frac{a}{2} < x < \frac{a}{2}$ ed infinito altrove. Questo potenziale impone $\phi(x) = 0$ per $x < -\frac{a}{2}$ e $x > \frac{a}{2}$. Inoltre, $H = \frac{P^2}{2m}$, cioe' solo cinetica. Dobbiamo quindi cercare soluzioni dell'equazione

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = E\phi(x)$$

che soddisfino queste condizioni al contorno. Notiamo inoltre che l'Hamiltoniana e' simmetrica rispetto all'origine. Dunque anche $|\psi|^2$ deve essere simmetrica rispetto all'origine e dunque la funzione d'onda puo' essere solo simmetrica o antisimmetrica. Quindi

$$\phi(x) = A[e^{ikx} \pm e^{-ikx}]$$

La condizione $\phi(\pm \frac{a}{2}) = 0$ impone che

$$e^{-ik\frac{a}{2}} \pm e^{-ik\frac{a}{2}} = 0$$

e chiamando $\phi = k\frac{a}{2}$,

$$e^{i\phi} = \pm e^{-i\phi}$$

Poiche' $e^{i\phi}$ e' il versore unitario nel piano complesso, $e^{i\phi}$ e' uguale a $e^{-i\phi}$ tutte le volte che ϕ e' multiplo di π (1 e -1) ($\phi = 2n\frac{\pi}{2}$) e $e^{i\phi}$ uguale a $-e^{-i\phi}$ tutte le volte che $\phi = (2n+1)\frac{\pi}{2}$ (i e $-i$) Dunque,

$$k\frac{a}{2} = n\frac{\pi}{2} \quad \rightarrow \quad k = \frac{n\pi}{a}$$

con n intero positivo per cui le funzioni d' onda sono rispettivamente coseni (pari) e seni (dispari) di lunghezze d' onda progressivamente multiple di $a/2$.

Determinando A con la normalizzazione, abbiamo (rispettivamente per n pari ed n dispari

$$\phi_{n,pari}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos\left(\frac{n\pi x}{a}\right) \quad \phi_{n,dispari}(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi x}{a}\right)$$

con energie

$$E_n = \frac{n^2\pi^2\hbar^2}{2ma^2} \quad \text{invertire pari e dispari}$$

Il risultato trovato e' particolarmente rilevante. E' il primo esempio che troviamo in cui i possibili valori dell' energia sono quantizzati. L' origine della quantizzazione e' matematicamente da ricercare nella limitazione dello spazio. Tanto piu' stretta e' la buca, tanto piu' separati sono i livelli energetici. Tanto piu' localizzata e' la particella, tanto piu' (per il principio di indeterminazione) grande sara' il momento e dunque l' energia cinetica.

4 Buca Finita (stati legati)

Cosa ci aspettiamo se la buca di larghezza $2a$ (nota rispetto al caso precedente qui la larghezza della buca e' chiamata $2a$) non e' circondata da una barriera infinita bensì da una barriera di altezza V_0 ?. Guardiamo il caso in cui $E < V_0$. Classicamente la particella sarebbe sempre dentro la buca. Quantisticamente invece dobbiamo risolvere il problema con $H = \frac{P^2}{2m} + V(x)$ dove $V(x) = V_0$ per $|x| > a$ e $V(x) = 0$ per $|x| < a$.

In questo caso possiamo risolvere il problema nelle 3 parti ($x < -a$, $-a < x < a$, $x > a$)

$$\psi_1(x) = B_1 e^{\mu x} + B'_1 e^{-\mu x}$$

$$\psi_2(x) = A_2 e^{ikx} + A'_2 e^{-ikx}$$

$$\psi_3(x) = B_3 e^{\mu x} + B'_3 e^{-\mu x}$$

where

$$\mu = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

and

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

La funzione d'onda deve essere simmetrica o antisimmetrica (cambiare segno) per $x \rightarrow -x$, data la simmetria della Hamiltoniana. Infatti, $|\psi|^2$ deve essere simmetrica, come l'Hamiltoniana. Questo vuol dire che $A_2 = \pm A'_2$, $B_1 = \pm B'_3$ e $B_3 = B'_1$. Inoltre, per essere quadrato integrabile $B_3 = B'_1 = 0$. La soluzione con il segno + e' simmetrica per $x \rightarrow -x$ mentre la soluzione con il segno - cambia segno per $x \rightarrow -x$.

Guardiamo il caso simmetrico. La continuita' della funzione d'onda e della sua derivata in $x = a$ implica

$$\begin{aligned} A_2 e^{ika} + A_2 e^{-ika} &= B_1 e^{-\mu a} \\ ik A_2 e^{ika} - ik A_2 e^{-ika} &= -\mu B_1 e^{-\mu a} \end{aligned}$$

Dividendo ambo i membri

$$\begin{aligned} \frac{e^{ika} + e^{-ika}}{ik(e^{ika} - e^{-ika})} &= -\frac{1}{\mu} \\ \frac{2 \cos(ka)}{2 \sin(ka)} = \cotg(ka) &= \frac{k}{\mu} \quad \tan(ka) = \frac{\mu}{k} \quad \text{nota che} \quad \tan(ka) \geq 0 \end{aligned}$$

Poiche'

$$k^2 + \mu^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} \equiv k_0^2 \rightarrow \frac{\mu^2}{k^2} = \frac{k_0^2}{k^2} - 1$$

e poiche'

$$1 + \tan(ka)^2 = \frac{1}{\cos(ka)^2}$$

abbiamo

$$\frac{1}{\cos(ka)^2} = 1 + \tan(ka)^2 = 1 + \left(\frac{\mu}{k}\right)^2 = 1 + \frac{k_0^2}{k^2} - 1$$

da cui invertendo

$$\cos(ka)^2 = \frac{k^2}{k_0^2}$$

per cui i possibili valori di k sono quelli soluzione di

$$\cos(ka) = \frac{k}{k_0} \quad \text{con} \quad \tan(ka) \geq 0 \quad (1)$$

I k risultanti non hanno quindi lunghezze d'onda corrispondenti multiple di $2a$. Ma naturalmente per $V_0 \rightarrow \infty$ ci tenderanno.

Le funzioni d'onda sono

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= \frac{2A_2 \cos(ka)}{e^{\mu a}} e^{\mu x} \\ \psi_2(x) &= 2A_2 \cos(kx) \\ \psi_3(x) &= \frac{2A_2 \cos(ka)}{e^{\mu a}} e^{-\mu x} \end{aligned}$$

Tutto puo' essere ripetuto per la soluzione antisimmetrica, trovando i mancanti livelli energetici.

5 Barriere

Guardiamo adesso il comportamento di una particella libera in presenza di una barriera di potenziale di altezza V_0 posta nell'origine, separando i casi $E > V_0$ ed $E < V_0$. Iniziamo dal primo

5.1 $E > V_0$

Dal punto di vista classico una particella che arriva da sinistra e trova una barriera di potenziale, avendo energia superiore a V_0 viene completamente trasmessa oltre la barriera, dove si muoverà con velocità ridotta (conservando l'energia totale). In questo caso, fissato il valore di E le soluzioni sono onde piane, con rispettivamente

$$k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad k_2 = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}$$

Se consideriamo il caso di una particella che proviene da sinistra la funzione d'onda sarà

$$\begin{aligned} \psi(x) &= A_1 e^{ik_1 x} + A'_1 e^{-ik_1 x} & x < 0 \\ \psi(x) &= A_2 e^{ik_2 x} & x > 0 \end{aligned}$$

La continuità della funzione e della derivata prima determina

$$A_1 + A'_1 = A_2 \quad ik_1 A_1 - ik_1 A'_1 = ik_2 A_2$$

per cui il rapporto

$$\frac{A_1 + A'_1}{k_1(A_1 - A'_1)} = \frac{1}{k_2} \quad \frac{1 + x}{k_1(1 - x)} = \frac{1}{k_2}$$

dove abbiamo chiamato $x = A'_1/A_1$. Troviamo così

$$k_2 + k_2 x = k_1 - k_1 x \quad \rightarrow \quad x = \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}$$

e analogamente

$$\frac{A_2}{A_1} = 1 + x = 1 + \frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}$$

I moduli quadri $|A'_1/A_1|^2$ e $|A_2/A_1|^2$, moltiplicati per gli opportuni k (flusso di probabilità) ci danno rispettivamente la probabilità che la particella sia trasmessa T o che sia riflessa R .

$$R = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2 \quad T = \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{2k_1}{k_1 + k_2} \right)^2 \quad \text{con} \quad T + R = 1$$

Quindi, diversamente dal caso classico, c'è una probabilità non nulla che la particella torni indietro.

La funzione d'onda di una particella va espressa come un insieme di onde piane. Per un pacchetto gaussiano, l'evoluzione nel tempo è descritta dalla figura seguente.

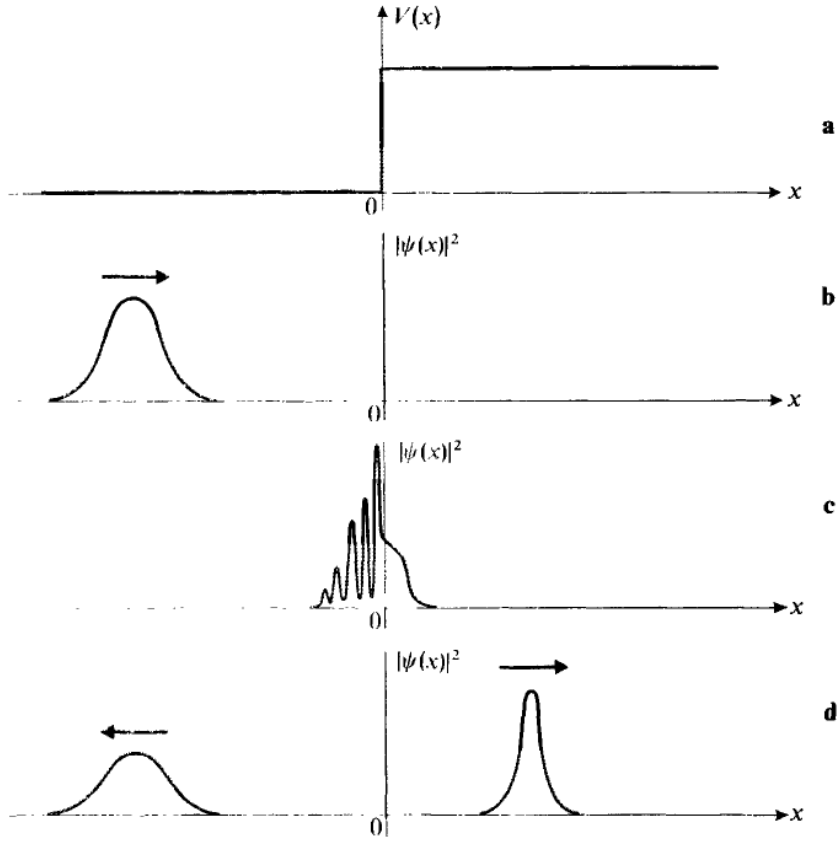


FIGURE 1

Behavior of a wave packet at a potential step, in the case $E > V_0$. The potential is shown in figure a. In figure b, the wave packet is moving towards the step. Figure c shows the wave packet during the transitory period in which it splits in two. Interference between the incident and reflected waves are responsible for the oscillations of the wave packet in the $x < 0$ region. After a certain time (fig. d), we find two wave packets. The first one (the reflected wave packet) is returning towards the left ; its amplitude is smaller than that of the incident wave packet, and its width is the same. The second one (the transmitted wave packet) propagates towards the right ; its amplitude is slightly greater than that of the incident wave packet, but it is narrower.

5.2 $E < V_0$

Dal punto di vista classico una particella che arriva da sinistra e trova una barriera di potenziale, avendo energia minore a V_0 viene completamente riflessa.

In questo caso, fissato il valore di E le soluzioni sono onde piane, con rispettivamente

$$k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad i\rho = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

Se consideriamo il caso di una particella che proviene da sinistra la funzione d'onda sara'

$$\begin{aligned} \psi(x) &= A_1 e^{ik_1 x} + A'_1 e^{-ik_1 x} & x < 0 \\ \psi(x) &= A_2 e^{-\rho x} & > 0 \end{aligned}$$

La continuita' della funzione e della derivata prima determina

$$A_1 + A'_1 = A_2 \quad ik_1 A_1 - ik_1 A'_1 = -\rho A_2$$

per cui il rapporto

$$\frac{A_1 + A'_1}{ik_1(A_1 - A'_1)} = \frac{1}{-\rho} \quad \frac{1+x}{ik_1(1-x)} = \frac{1}{-\rho}$$

dove abbiamo chiamato $x = A'_1/A_1$. Troviamo cosi'

$$-\rho - \rho x = ik_1 - ik_1 x \rightarrow x = \frac{ik_1 + \rho}{ik_1 - \rho}$$

e analogamente

$$\frac{A_2}{A_1} = 1 + x = 1 + \frac{ik_1 + \rho}{ik_1 - \rho} = \frac{2ik_1}{ik_1 - \rho}$$

Il coefficiente di riflessione $|A'_1/A_1|^2$

$$R = \left| \frac{ik_1 + \rho}{ik_1 - \rho} \right|^2 = 1$$

Quindi, come nel caso classico la particella e' sempre riflessa, pero' c'e' una probabilita' non nulla di trovare la particella nella regione $x > 0$, dove classicamente non dovrebbe mai esserci.

5.3 Barriera di ampiezza finita, $E < V_0$ (effetto tunnel)

$$\begin{aligned} \psi(x) &= A_1 e^{ik_1 x} + A'_1 e^{-ik_1 x} & x < 0 \\ \psi(x) &= A_2 e^{-\rho x} + A'_2 e^{\rho x} & 0 < x < L \\ \psi(x) &= A_3 e^{ik_1 x} & x > L \end{aligned}$$

Calcolando come fatto precedentemente il coefficiente di trasmissione, definito adesso come $|A_3/A_1|^2$, troviamo

$$T = \left| \frac{A_3}{A_1} \right|^2 = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sinh^2[\sqrt{2m(V_0 - E)L/\hbar}]}$$

Questa espressione, nel limite $\rho L \gg 1$, si semplifica in

$$T \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-2\rho L}$$

Quindi, la particella, riesce a superare la barriera anche senza avere l'energia che sarebbe richiesta da un calcolo classico. Questo effetto, chiamato effetto tunnel, e' particolarmente efficiente per particelle di piccola massa (elettroni).

6 Un modello semplice per la molecola di ammoniaca (effetto tunnel)

Nella molecola di ammoniaca NH_3 i quattro atomi assumono una configurazione tetraedrica, con l' N che forma un vertice della piramide triangolare definita dalle posizioni dei tre atomi di H . Nel nostro modello, studiamo solo come cambia l'energia potenziale del sistema $V(x)$ al variare dell'altezza x del N rispetto al piano dove giacciono i tre H . Ci aspettiamo un minimo alla distanza di equilibrio (su entrambi i lati del piano) e di conseguenza un massimo quando $x = 0$, come mostrato in figura.

Nel caso classico, la particella fittizia che si muove nel potenziale $V(x)$, se ha una energia iniziale minore della energia della barriera rimane costantemente confinata da uno dei due lati del piano.

Esaminiamo il problema in modo molto qualitativo. Iniziamo con una schematizzazione in cui il potenziale e' costituito da due buche infinite di ampiezza a centrate su b e $-b$, problema che abbiamo gia' affrontato. Gli autovalori sono

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

ma questa volta sono degeneri, essendo possibile sia la soluzione in cui la particella e' a destra che la soluzione in cui la particella e' a sinistra.

$$\phi_1^n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi(b + \frac{a}{2} - x)}{a}\right)$$

$$\phi_2^n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi(b + \frac{a}{2} + x)}{a}\right)$$

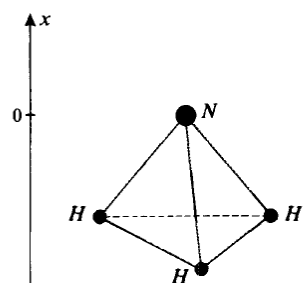


FIGURE 1

Schematic drawing of the ammonia molecule; x is the algebraic distance between the plane of the hydrogen atoms and the nitrogen atom, which is assumed to be motionless.

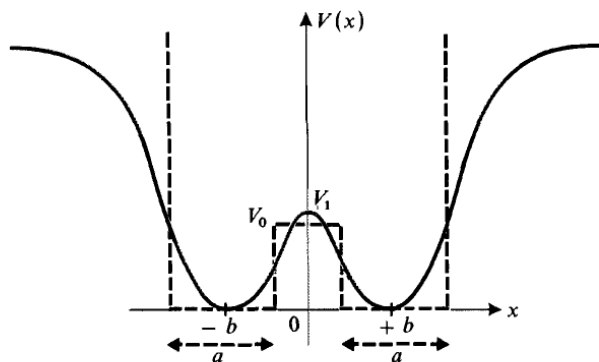


FIGURE 2

Variation with respect to x of the potential energy $V(x)$ of the molecule. $V(x)$ has two minima (classical equilibrium positions), separated by a potential barrier due to the repulsion for small $|x|$ between the nitrogen atom and the three hydrogen atoms. The “square potential” used to approximate $V(x)$ is shown in dashed lines.

rispettivamente per

$$b - \frac{a}{2} < x < b + \frac{a}{2} \quad \text{e} \quad -b - \frac{a}{2} < x < -b + \frac{a}{2}$$

In un sottospazio degenerare, la base puo' essere scelta in modo arbitrario, attraverso una opportuna combinazione lineare degli elementi della base. Data la simmetria della Hamiltoniana (cioe' di $V(x)$), pari in x , scegliamo le combinazioni simmetriche e antisimmetriche

$$\phi_s^n(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1^n(x) + \phi_2^n(x)) \quad \phi_a^n(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1^n(x) - \phi_2^n(x))$$

che mostra che in linea di principio la particella puo' stare con uguale probabilita' a destra e a sinistra.

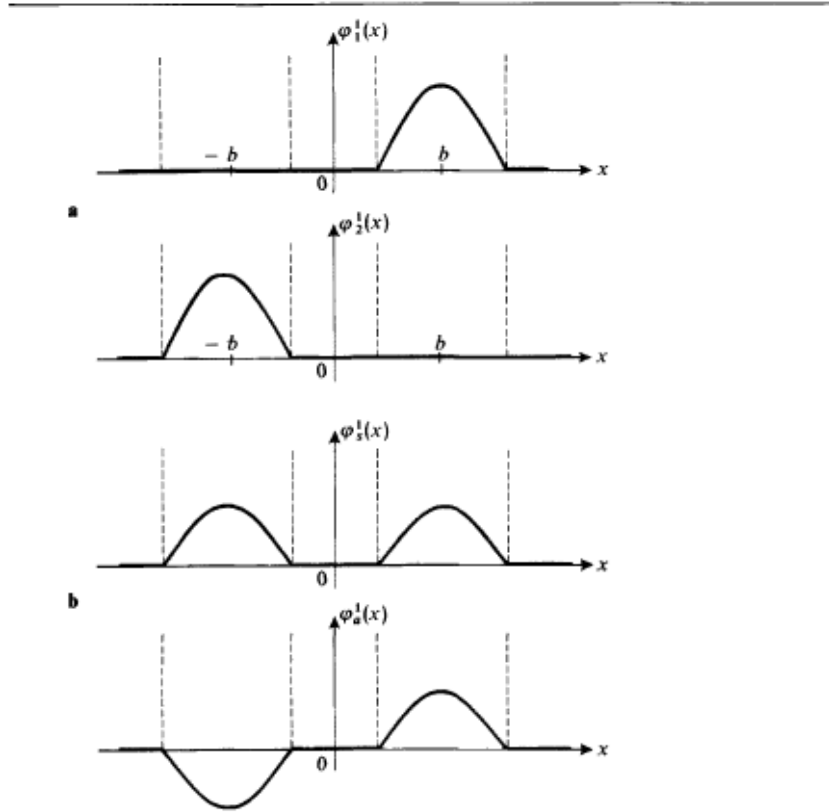


FIGURE 5

The states $\phi_1^I(x)$ and $\phi_2^I(x)$, shown in figure a, are stationary states with the same energy, respectively localized in the right-hand well and the left-hand well of figure 3. To use the symmetry of the problem, it is more convenient to choose as stationary states the symmetrical state $\phi_s^I(x)$ and the anti-symmetrical state $\phi_a^I(x)$, linear combinations of $\phi_1^I(x)$ and $\phi_2^I(x)$ (figure b).

Vediamo ora che succede quando la barriera e' finita, ma con $E < V_0$. Nelle buche

avremo soluzioni del tipo

$$\phi_1^n(x) = A \sin \left(k \left(b + \frac{a}{2} - x \right) \right)$$

$$\phi_2^n(x) = A' \sin \left(k \left(b + \frac{a}{2} + x \right) \right)$$

che incorporano la condizione $\phi(\pm(b + a/2)) = 0$, imposta dal valore infinito del potenziale agli estremi. Ora pero', visto che la barriera ha una altezza finita $\phi(\pm(b - a/2)) \neq 0$ e dunque k non e' piu' determinabile da questa condizione.

L'altra importante differenza con il caso di altezza infinita e' il fatto che la funzione d'onda e' diversa da zero nella zona in cui $V(x) = V_0$. In questa regione, come avevamo visto, le possibili soluzioni sono esponenziali (questa volta sia crescenti che decrescenti) $\exp \pm qx$ dove

$$q = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E_{s,a})} = \sqrt{\alpha^2 - k_{s,a}^2} \quad \text{dove} \quad V_0 = \frac{\hbar^2 \alpha^2}{m}$$

Per la parita' di H , le autofunzioni devono essere pari o dispari. Quindi le possibili soluzioni sono

$$\chi_s = B_s \cosh(q_s x) \quad \chi_a = B_a \sinh(q_a x)$$

Per determinare i possibili valori di k dobbiamo imporre che la funzione d'onda sia continua e derivabile in $x = \pm(b - a/2)$

$$A_s \sin(k_s a) = B_s \cosh \left[q_s \left(b - \frac{a}{2} \right) \right]$$

e per la derivata

$$-A_s k_s \cos(k_s a) - B_s q_s \sinh \left[q_s \left(b - \frac{a}{2} \right) \right]$$

e poiche' sia A_s che B_s sono non nulli, prendendo il rapporto

$$\begin{aligned} \tan(k_s a) &= \frac{k_s}{q_s} \coth \left[q_s \left(b - \frac{a}{2} \right) \right] = \frac{k_s}{q_s} \coth \left[q_s \left(b - \frac{a}{2} \right) \right] \\ &= \frac{k_s}{\sqrt{\alpha^2 - k_s^2}} \coth \left[\sqrt{\alpha^2 - k_s^2} \left(b - \frac{a}{2} \right) \right] \end{aligned}$$

Per la soluzione dispari, troviamo analogamente

$$\tan(k_a a) = -\frac{k_a}{\sqrt{\alpha^2 - k_a^2}} \tanh \left[\sqrt{\alpha^2 - k_a^2} \left(b - \frac{a}{2} \right) \right]$$

La soluzione di queste due relazioni consente di calcolare E_s e E_a , due valori ora differenti. Una rappresentazione delle funzioni simmetriche ed antisimmetriche e' mostrata in figura. C'e' una probabilita' non nulla che venga campionata la regione spaziale tra le due buche, nonostante $E_{s,a} < V_0$. Inoltre, una particella al tempo zero in una delle due buche, evolvera' nel tempo ed avra' una probabilita' non nulla di trovarsi nella seconda buca (su tempi dell'ordine di $\hbar/(E_a - E_s)$). Questo fenomeno prende il nome di effetto tunnel.

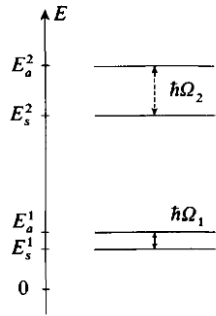


FIGURE 6

When one takes the finite height V_0 of the barrier into account, one finds that the energy spectrum of figure 4 is modified: each level splits into two distinct ones. The Bohr frequencies $\Omega_1/2\pi$ and $\Omega_2/2\pi$ corresponding to tunnelling from one well to the other are the inversion frequencies of the ammonia molecule for the first two vibration levels. The tunnel effect is more important in the higher vibration level, so $\Omega_2 > \Omega_1$.

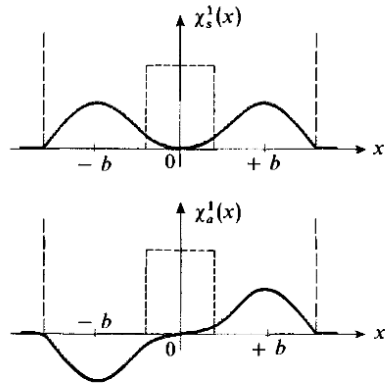


FIGURE 7

Wave functions associated with the levels E_s^1 and E_a^1 in figure 6. Note the analogy with the functions in figure 5-b; however, these new functions do not vanish on the interval $-b + a/2 \leq x \leq b - a/2$.

6.1 Evoluzione temporale

Assumiamo che a $t = 0$ la molecola sia nella buca di sinistra, cioè nello stato

$$|\psi(t=0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[|\chi_s^1\rangle + |\chi_a^1\rangle]$$

L'evoluzione nel tempo della funzione d'onda è data da

$$|\psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}[e^{iE_s^1 t/\hbar}|\chi_s^1\rangle + e^{iE_a^1 t/\hbar}|\chi_a^1\rangle]$$

a cui corrisponde una evoluzione della densità di probabilità

$$|\psi(x,t)|^2 = \frac{1}{2}[|\chi_s^1(x)|^2 + |\chi_a^1(x)|^2 + 2\cos\left(\frac{E_s - E_a}{\hbar}t\right)\chi_s^1\chi_a^1]$$

graficata in figura

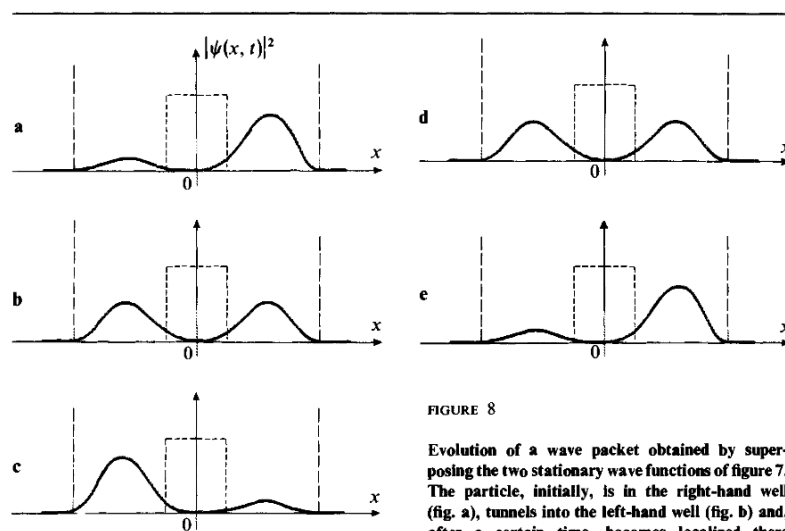


FIGURE 8

Evolution of a wave packet obtained by superposing the two stationary wave functions of figure 7. The particle, initially, is in the right-hand well (fig. a), tunnels into the left-hand well (fig. b) and, after a certain time, becomes localized there (fig. c); then it returns to the right-hand well (fig. d) and the initial state (fig. e), and so on.

La particella fittizia si sposta quindi da un lato della barriera potenziale all'altro con la frequenza $\Omega_1 \equiv (E_s - E_a)/\hbar$, che significa che l'atomo di Azoto attraversa il piano in cui sono contenuti gli atomi di idrogeno con un tempo tipico $2\pi/\Omega_1$. Per questo motivo Ω_1 è chiamata frequenza di inversione della molecola. Nota che questa frequenza di inversione non ha un analogo classico, poiché la sua esistenza è correlata all'effetto tunnel della particella fittizia attraverso la barriera potenziale. Poiché l'atomo di azoto tende ad attrarre gli elettroni dei tre atomi di idrogeno, la molecola di ammoniaca possiede un momento di dipolo elettrico che è proporzionale al valore medio $\langle x \rangle$ della posizione

della particella fittizia da noi studiata. Dunque questo momento di dipolo e' una funzione oscillante di tempo. In queste condizioni, la molecola di ammoniaca e' in grado di emettere o assorbimento della radiazione elettromagnetica di frequenza Ω_1 . Sperimentalmente, questo e' effettivamente osservato; il valore di Ω_1 cade nel dominio delle onde centimetriche. In radioastronomia, molecole di ammoniaca nello spazio interstellare emettono e assorbono onde elettromagnetiche di questa frequenza. Infine notiamo che il principio del maser dell'ammoniaca e' basato sul emissione stimolata di queste onde dalla molecola di NH_3 .