

Elettronica dello Stato Solido

Lezione 7: Particelle confinate



Daniele Ielmini

DEIB – Politecnico di Milano

daniele.ielmini@polimi.it

Outline

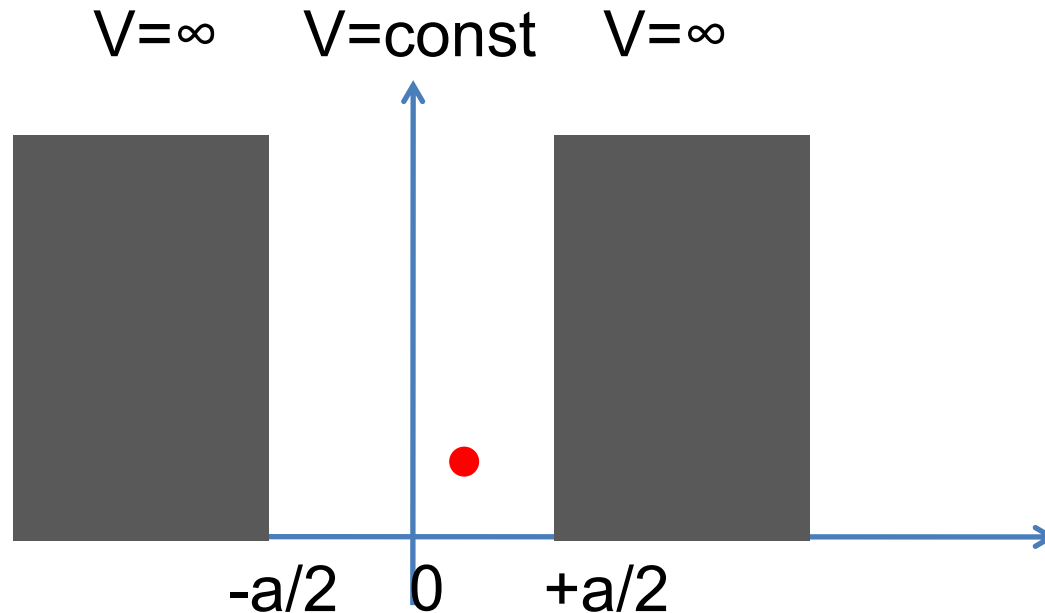
- Buca a pareti infinite
- Buca a pareti finite
- Oscillatore armonico
- Buche accoppiate
- Stati non stazionari
- Conclusioni

Equazione di Schrödinger

- Tempo dipendente:
$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2} + \mathbf{V}_0 \right) \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{t}) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{x}, \mathbf{t})}{\partial \mathbf{t}}$$
- Tempo-indipendente:
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(\mathbf{x})}{d\mathbf{x}^2} + \mathbf{V}_0(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) = \mathbf{E} \psi(\mathbf{x})$$
$$\Psi(\mathbf{x}, \mathbf{t}) = \psi(\mathbf{x}) \varphi(\mathbf{t}) = \psi(\mathbf{x}) \varphi(0) e^{-i \frac{\mathbf{E}}{\hbar} \mathbf{t}}$$

La particella nel box

- La particella è confinata in una buca a potenziale piatto e non può uscirne (potenziale infinito fuori della buca)
- Dall'equazione, se $V_0 = \infty$ allora dev'essere $\psi(x)=0$



Soluzione

- L'energia potenziale è definita a meno di una costante $\rightarrow$ possiamo arbitrariamente definire $V=0$ nella buca. Quindi l'equazione tempo-indipendente di Schrödinger è:

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

- Mi dice che l'energia cinetica è uguale a quella totale (come per la particella libera). La soluzione è:

$$\psi(\mathbf{x}) = A' e^{ikx} + B' e^{-ikx}$$

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

Onda stazionaria

- Abbiamo già notato in casi simili che se la particella non può oltrepassare una barriera, allora appare come un'onda stazionaria (potenziale a gradino con $E < V_0$)
- La soluzione deve essere stazionaria:

$$\psi(\mathbf{x}) = \mathbf{A} \sin \mathbf{kx} + \mathbf{B} \cos \mathbf{kx}$$

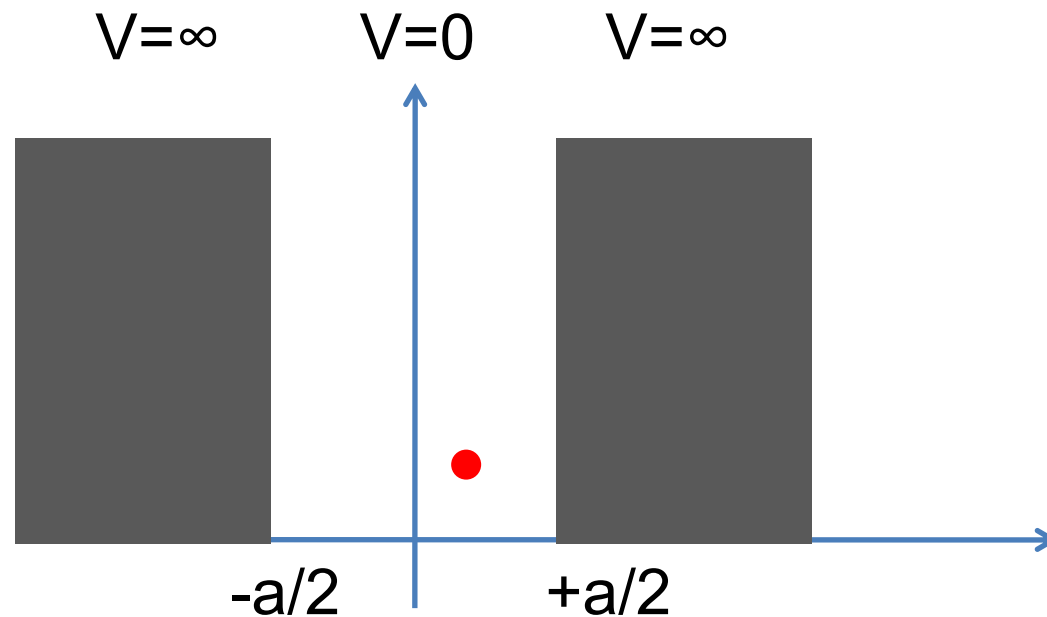
$$\mathbf{k} = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

(i nodi di sin e cos sono fermi, non viaggianti)

Condizioni al contorno

- Annullamento agli estremi della buca $\rightarrow$

$$\begin{cases} A \sin k \frac{a}{2} + B \cos k \frac{a}{2} = 0 \\ -A \sin k \frac{a}{2} + B \cos k \frac{a}{2} = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} 2A \sin k \frac{a}{2} = 0 \\ 2B \cos k \frac{a}{2} = 0 \end{cases}$$



Soluzioni pari e dispari

- sin e cos si annullano in punti diversi
- A e B non possono essere entrambi nulli →
- SOLUZIONI PARI: $A=0$ e $ka/2=(1/2+n_p)\pi$,

quindi:

$$\psi(\mathbf{x}) = \mathbf{B} \cos \mathbf{kx}$$

$$\mathbf{k} = \left(2\mathbf{n}_p + 1\right) \frac{\pi}{\mathbf{a}} \rightarrow \mathbf{a} = \lambda \left(\mathbf{n}_p + \frac{1}{2}\right)$$

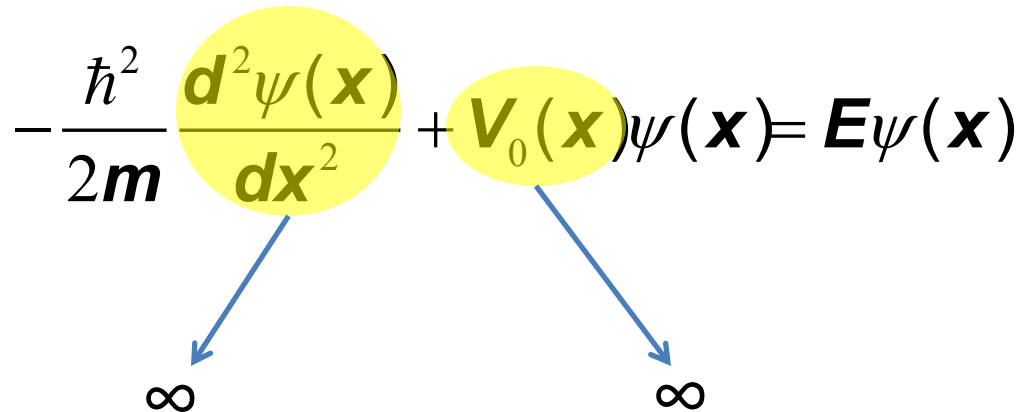
- SOLUZIONI DISPARI: $B=0$ e $ka/2=n_d\pi$,

quindi

$$\psi(\mathbf{x}) = \mathbf{A} \sin \mathbf{kx}$$

$$\mathbf{k} = \mathbf{n}_d \frac{2\pi}{\mathbf{a}} \rightarrow \mathbf{a} = \mathbf{n}_d \lambda$$

Condizione sulla derivata?

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(\mathbf{x})}{dx^2} + V_0(\mathbf{x})\psi(\mathbf{x}) = E\psi(\mathbf{x})$$


- La derivata seconda può essere infinita in presenza di potenziale infinito
- → La derivata prima è necessariamente discontinua in presenza di potenziale infinito

Autovalori

- I valori discreti ammessi per k danno luogo ad autovalori discreti:

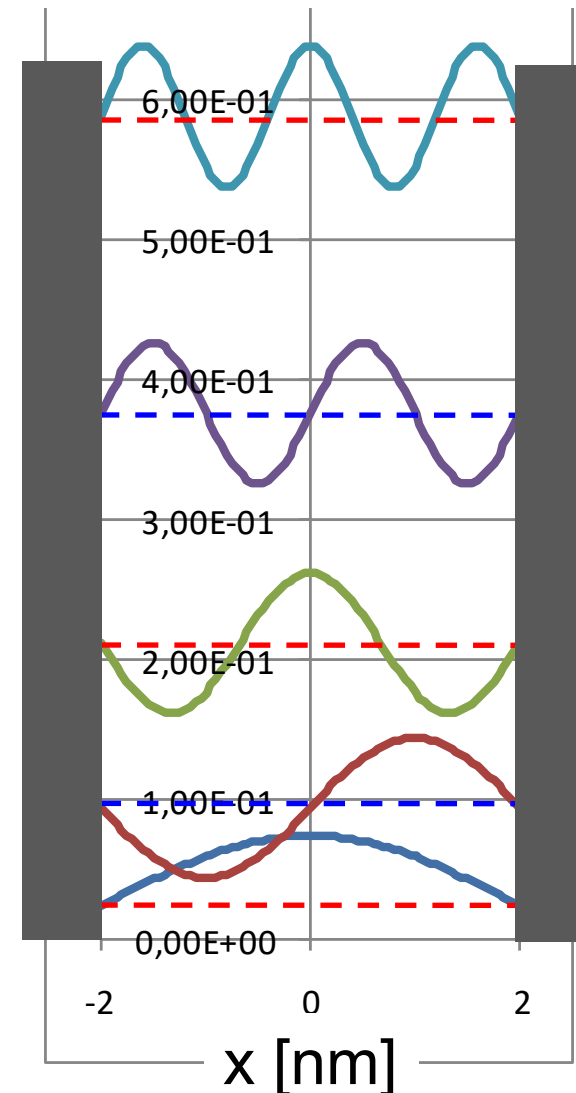
$$\begin{aligned} k &= (2n_p + 1) \frac{\pi}{a} = \frac{\pi}{a}, 3\frac{\pi}{a}, 5\frac{\pi}{a} \dots \\ k &= n_d \frac{2\pi}{a} = \frac{2\pi}{a}, \frac{4\pi}{a}, \frac{6\pi}{a} \dots \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} k_n &= \frac{\pi}{a} n \\ E_n &= \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} n^2 = \frac{h^2}{8ma^2} n^2 \end{aligned}$$

n = numero quantico

Risultato generale: particelle confinate sono caratterizzate da set *discreto* di autovalori

Esempio

- Buca di larghezza $a = 4 \text{ nm}$
- Set di autovalori discreti:
 1. $E_1 = 0.024 \text{ eV}$
 2. $E_2 = 0.094 \text{ eV}$
 3. $E_3 = 0.212 \text{ eV}$
 4. $E_4 = 0.377 \text{ eV}$
 5. ...
 - $n = \text{dispari} \rightarrow \psi(x) = A_n \cos k_n x$
 - $n = \text{pari} \rightarrow \psi(x) = B_n \sin k_n x$



Normalizzazione, energia di punto zero

- Integrando, per ogni n:

$$\int_{-a/2}^{a/2} |\psi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} = \int_{-a/2}^{a/2} \mathbf{B}^2 \cos^2 k\mathbf{x} d\mathbf{x} = 1 \rightarrow \mathbf{B} = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

$$\int_{-a/2}^{a/2} |\psi(\mathbf{x})|^2 d\mathbf{x} = \int_{-a/2}^{a/2} \mathbf{A}^2 \sin^2 k\mathbf{x} d\mathbf{x} = 1 \rightarrow \mathbf{A} = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

- Nota: $E_1 = \hbar^2/(8ma^2) \neq 0$ (energia di punto zero), contrasta con l'idea classica di moto nullo al minimo dell'energia (e.g. pendolo)
- Interpretazione: principio d'indeterminazione:

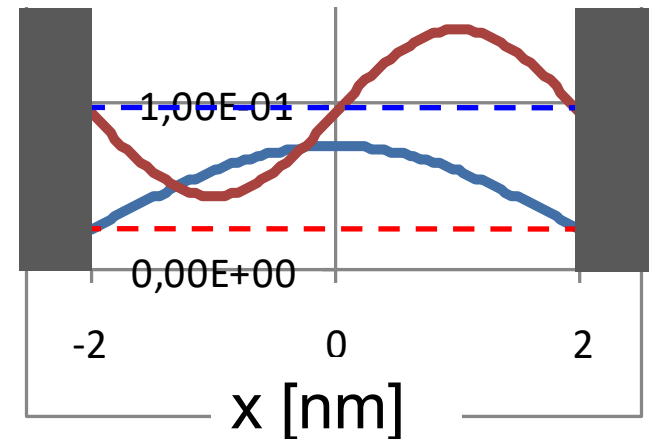
$$\Delta \mathbf{x} = a$$

$$\Delta \mathbf{p}_x = \sqrt{2mE_1} = \frac{\hbar}{2a} \rightarrow \Delta \mathbf{x} \Delta \mathbf{p}_x = \frac{\hbar}{2} \approx \frac{\hbar}{2}$$

Parità

- La funzione d'onda per potenziale simmetrico deve essere simmetrica o antisimmetrica, cioè:

- Pari $\psi(-\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x})$
- Dispari $\psi(-\mathbf{x}) = -\psi(\mathbf{x})$



- Questo assicura che i misurabili siano simmetrici come il potenziale, esempio:

$$|\psi(-\mathbf{x})|^2 = |\pm\psi(\mathbf{x})|^2 = |\psi(\mathbf{x})|^2$$

Onde stazionarie

- Gli stati confinati nella buca a potenziale infinito possono essere interpretati come stati di particella 'libera' che rimbalza avanti e indietro tra le due pareti → onda stazionaria
- La stazionarietà obbliga la particella ad avere solo certe lunghezze d'onda (come i modi nella cavità all'equilibrio)

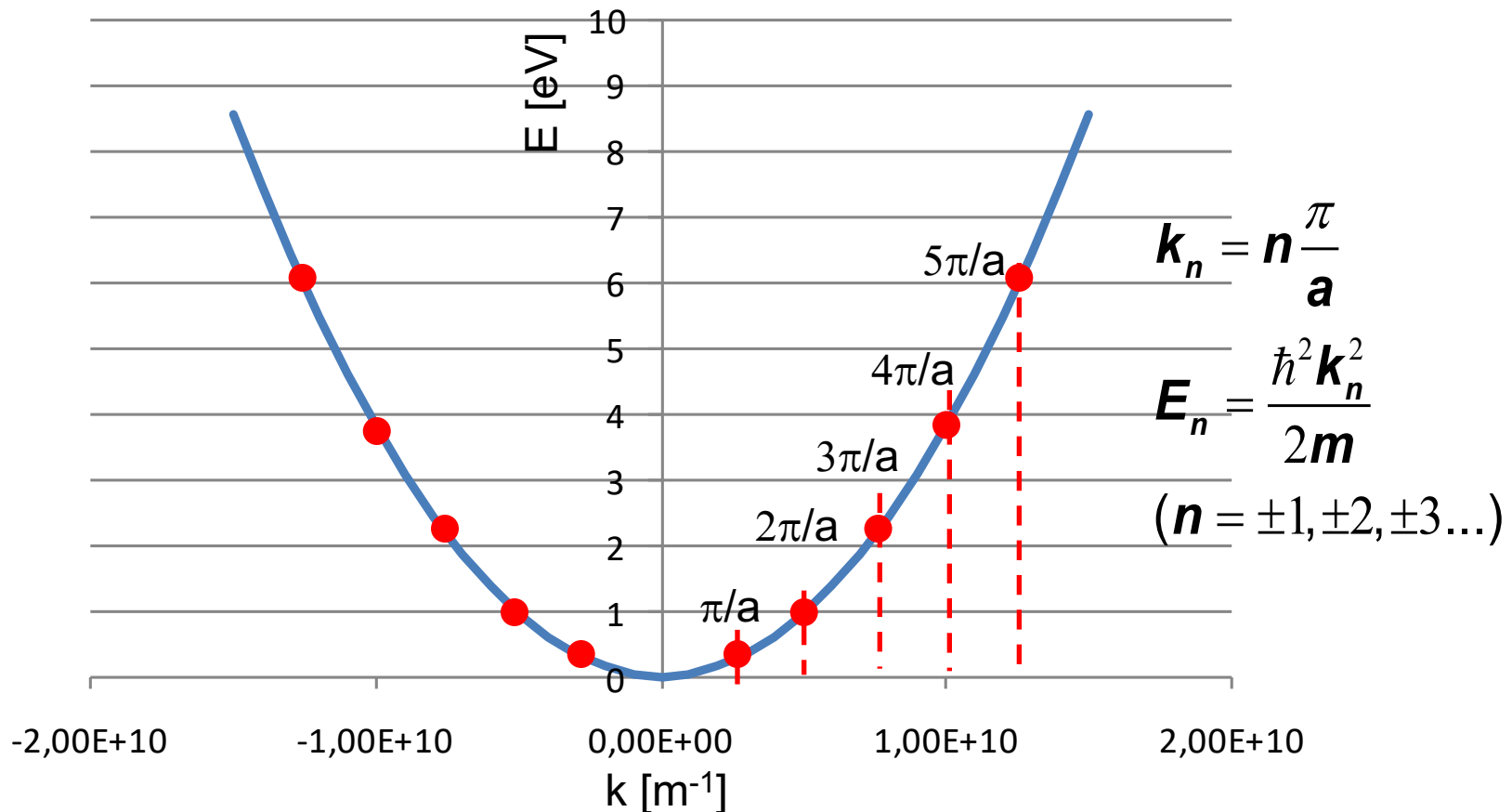
$$k_n = n \frac{\pi}{a} \rightarrow E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}$$

$(n = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots)$

- Il valore $k=0$ è proibito (non è un onda)
- valori negativi sono indistinguibili dai valori positivi ($\cos(-x) = \cos x$, $\sin(-x) = -\sin x = e^{i\pi} \sin x$) → sono lo stesso stato

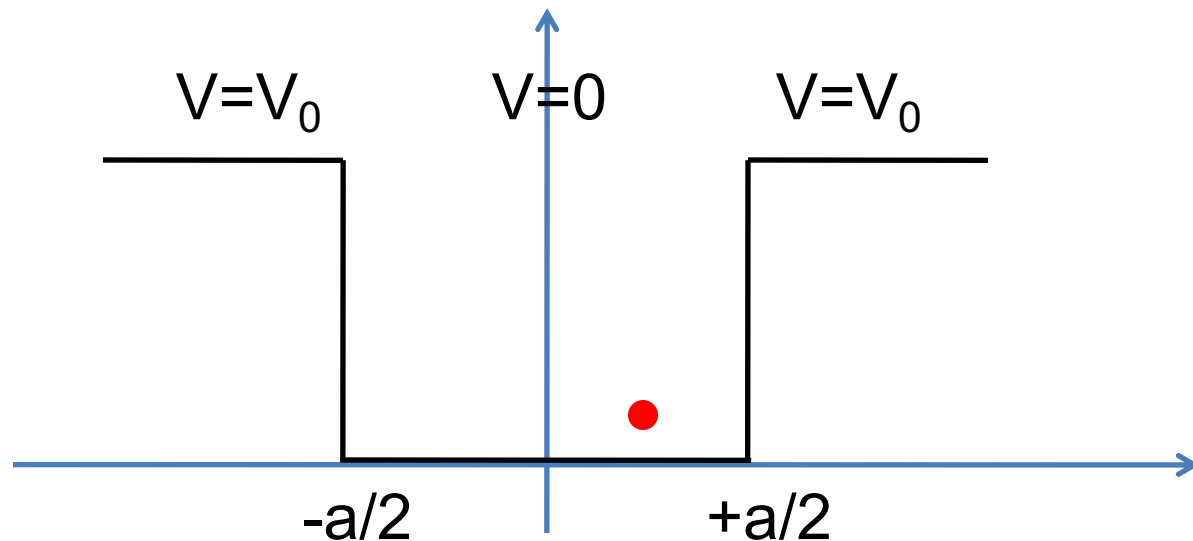
Relazione di dispersione

- È la stessa dell'elettrone libero, ma discreta (solo alcuni valori k_n ed E_n sono ammessi)
- Per $a \rightarrow \infty$, ritroviamo la particella libera



Box a potenziale finito

- $V=V_0$ finito fuori della buca
- Questo rappresenta il caso realistico di alcune particelle confinate, e.g. elettroni in un metallo o una buca quantica



Soluzione

- Equazione dentro la buca:

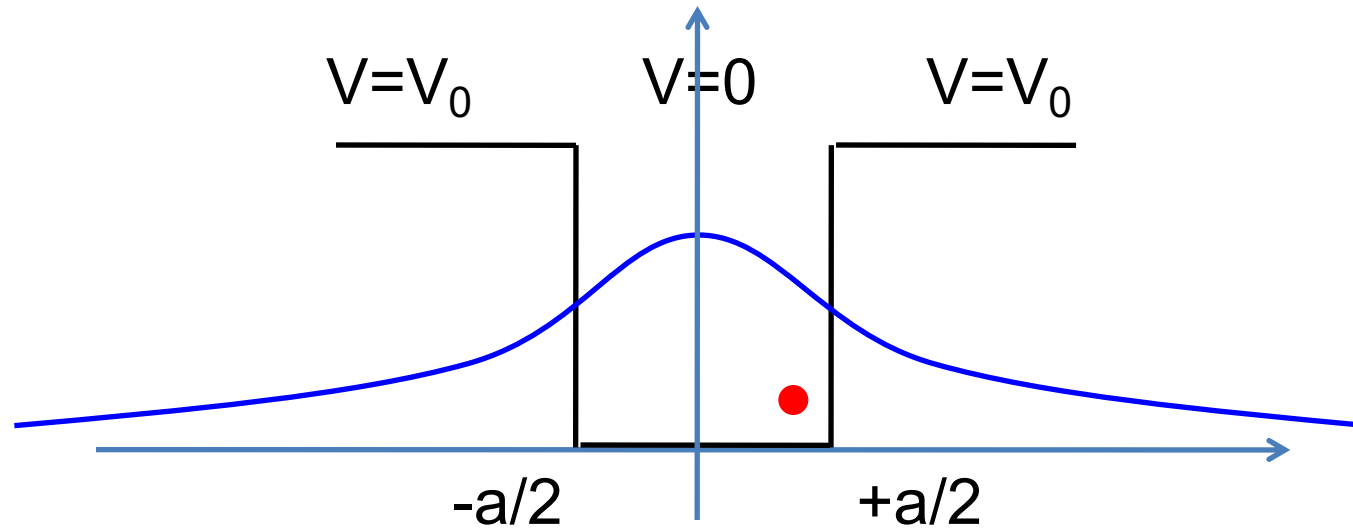
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2} \psi(\mathbf{x}) = E \psi(\mathbf{x}) \quad \psi(\mathbf{x}) = A \sin k\mathbf{x} + B \cos k\mathbf{x} \quad \rightarrow \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

- Equazione fuori della buca:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{x}^2} \psi(\mathbf{x}) = (V_0 - E) \psi(\mathbf{x}) \quad \psi(\mathbf{x}) = C e^{\alpha \mathbf{x}} + D e^{-\alpha \mathbf{x}} \quad \rightarrow \quad \alpha = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

- Simmetria: le soluzioni nella buca possono essere solo di tipo cos (pari) o sin (dispari)
- Le funzioni devono essere finite $\rightarrow C=0$ per $x > a/2$ e $D=0$ per $x < -a/2$

Condizioni al contorno: funzioni pari



$$\psi(x) = D e^{\alpha x}$$

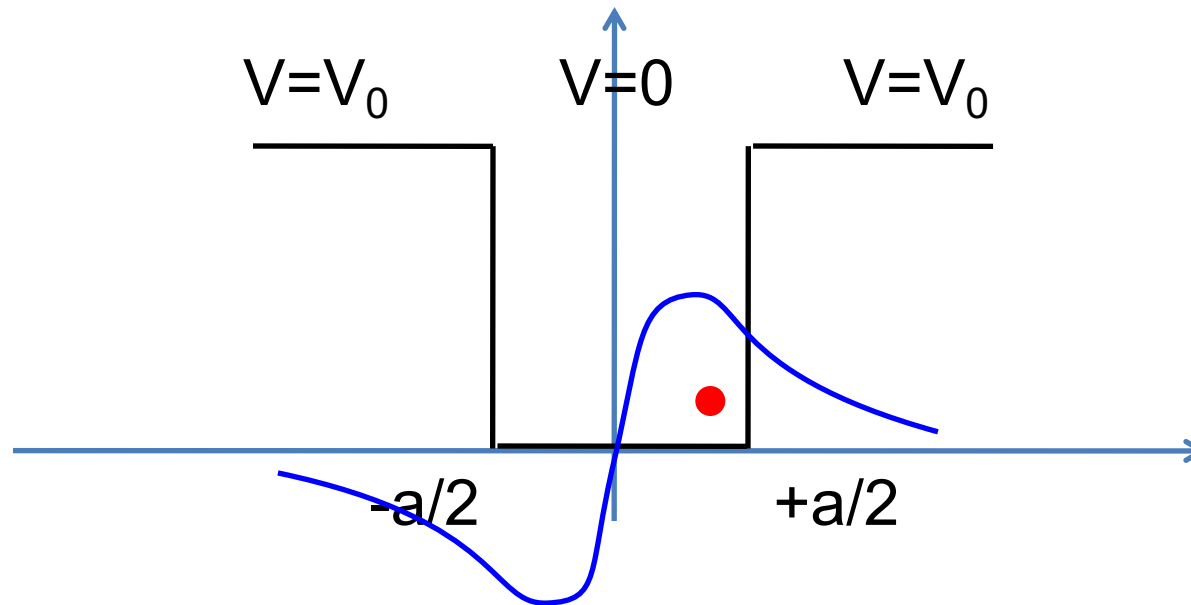
$$\psi(x) = B \cos kx$$

$$\psi(x) = D e^{-\alpha x}$$

$$\begin{cases} B \cos k \frac{a}{2} = D e^{-\alpha \frac{a}{2}} \\ -Bk \sin k \frac{a}{2} = -D \alpha e^{-\alpha \frac{a}{2}} \end{cases}$$

$$\tan k \frac{a}{2} = \frac{\alpha}{k} \rightarrow \tan \frac{a \sqrt{2mE}}{2\hbar} = \sqrt{\frac{V_0 - E}{E}}$$

Condizioni al contorno: funzioni dispari



$$\psi(x) = -De^{\alpha x}$$

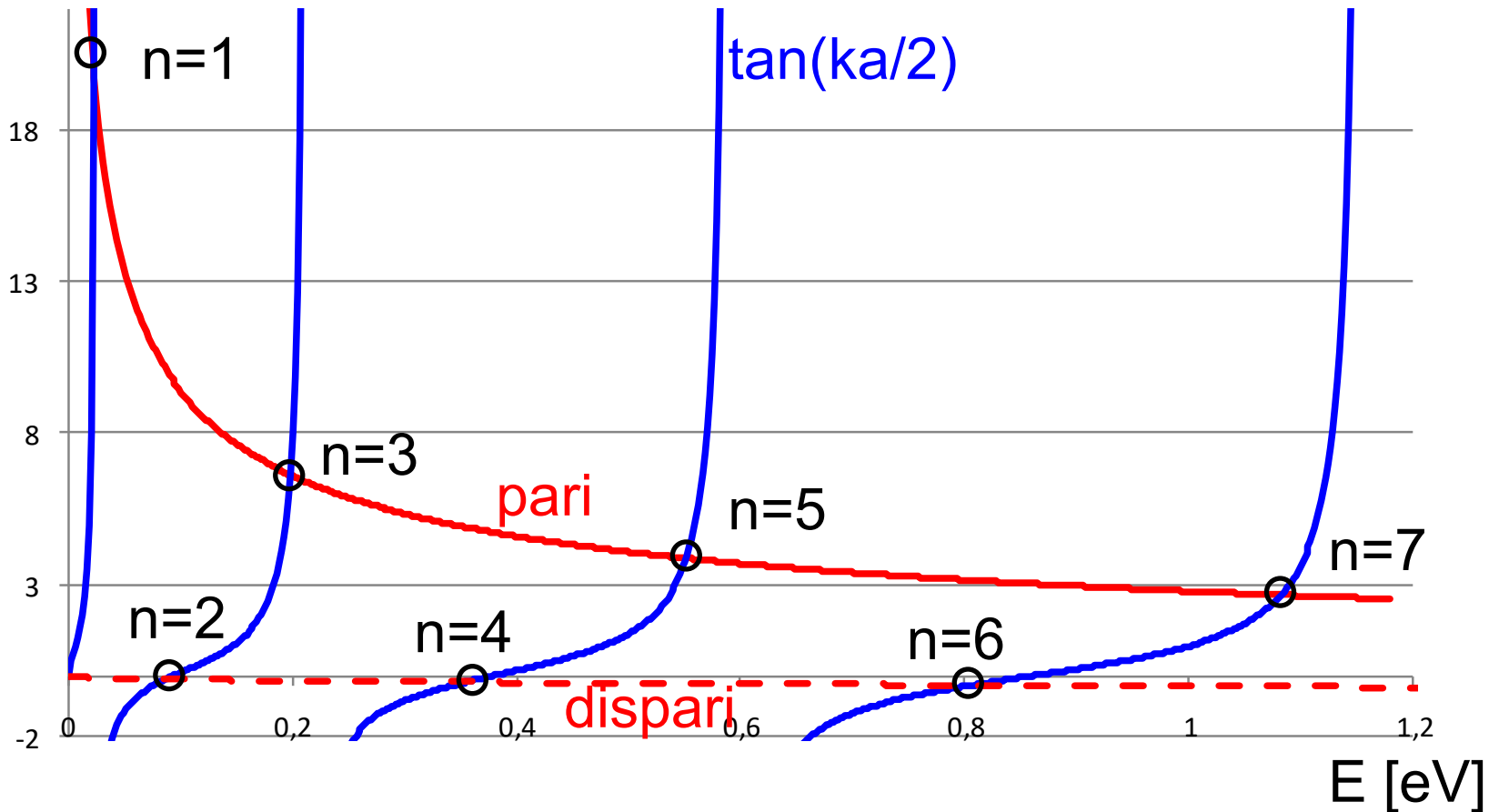
$$\psi(x) = A \sin kx$$

$$\psi(x) = De^{-\alpha x}$$

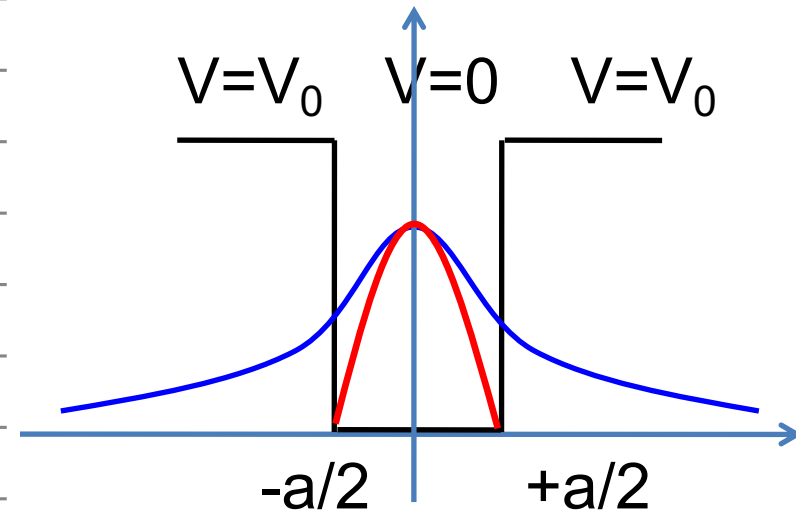
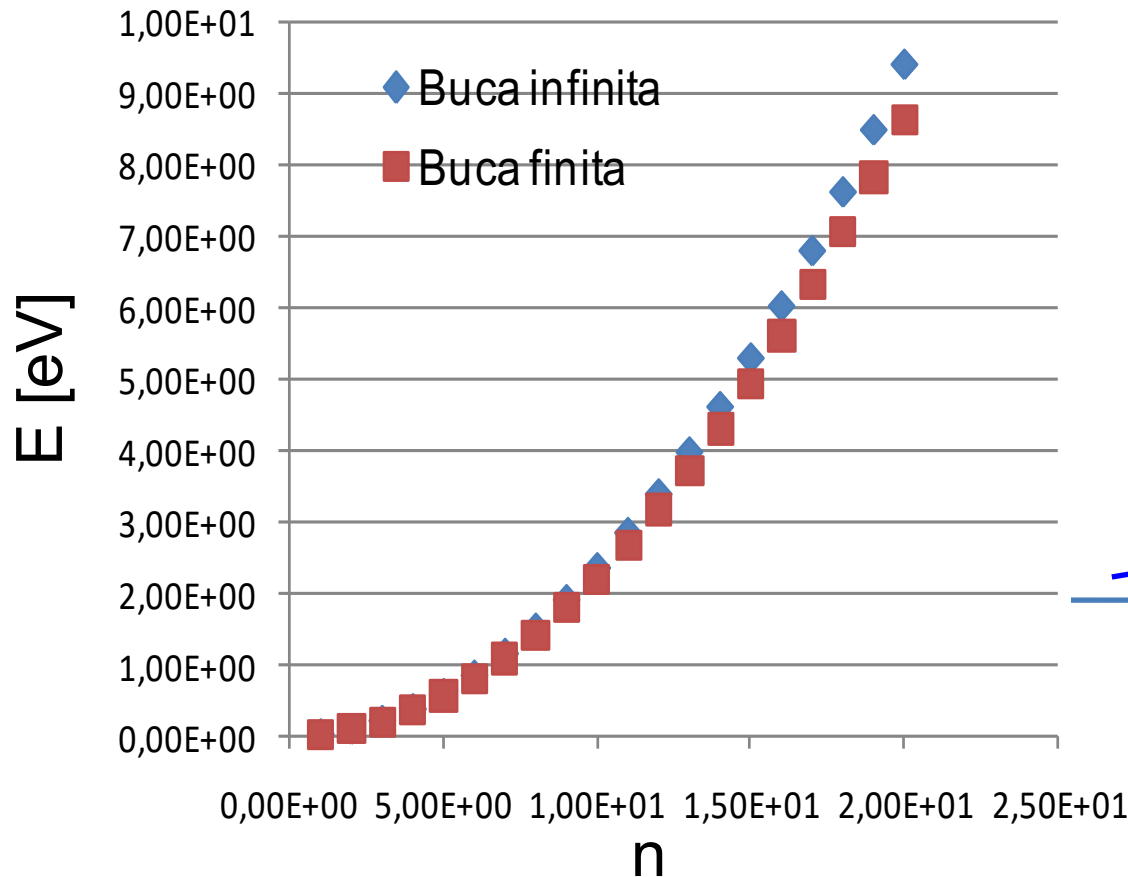
$$\begin{cases} A \sin k \frac{a}{2} = D e^{-\alpha \frac{a}{2}} \\ A k \cos k \frac{a}{2} = -D \alpha e^{-\alpha \frac{a}{2}} \end{cases} \quad \tan k \frac{a}{2} = -\frac{k}{\alpha} \rightarrow \tan \frac{a \sqrt{2mE}}{2\hbar} = -\sqrt{\frac{E}{V_0 - E}}$$

Soluzione grafica

- Esempio: $a = 4 \text{ nm}$, $V_0 = 9 \text{ eV}$

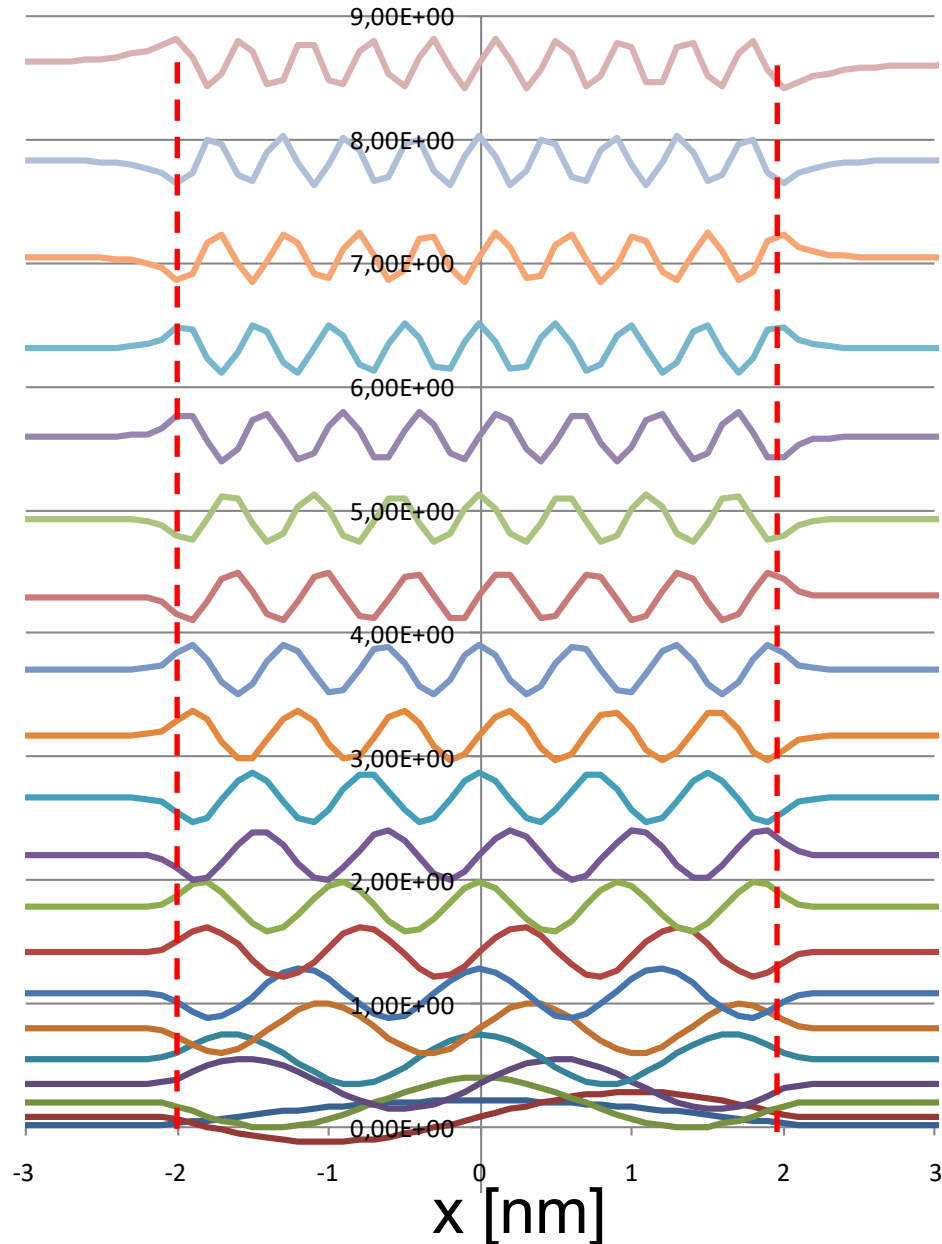


Autovalori



- autovalori buca finita simili ma minori della buca infinita: 'rilassamento' dell'onda

Autofunzioni



Funzioni d'onda

- Autofunzione pari $E_1 = 0.0221 \text{ eV}$
- Autofunzione pari $E_{19} = 7.83 \text{ eV}$
- Autofunzione dispari $E_2 = 0.0884 \text{ eV}$
- Autofunzione dispari $E_{20} = 8.62 \text{ eV}$

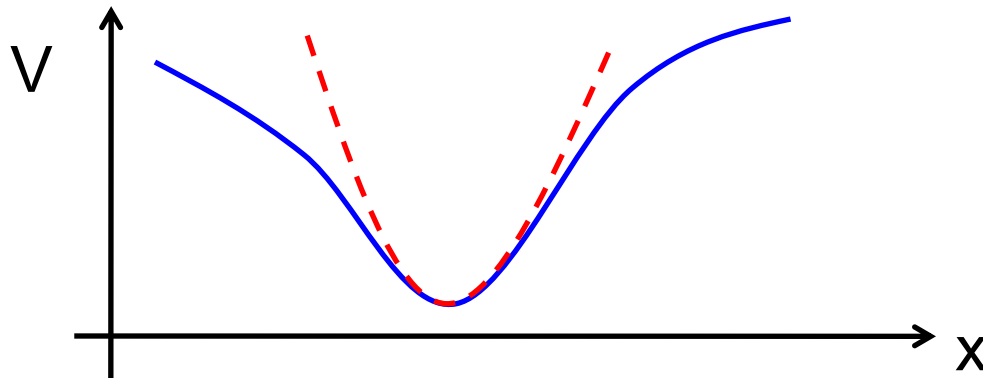


Oscillatore armonico

- Per buche di potenziale quadratiche l'equazione di Schrödinger tempo indipendente è data da:

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

- Interesse molto vasto, dato che ogni minimo di potenziale in natura può essere approssimato da una parabola, localmente



Soluzioni

- Autovalori: $E_n = h\nu(n+1/2)$

- Autofunzioni:

$$\psi_0(\mathbf{x}) = \mathbf{A}_0 e^{-u^2/2}$$

$$\psi_1(\mathbf{x}) = \mathbf{A}_1 u e^{-u^2/2}$$

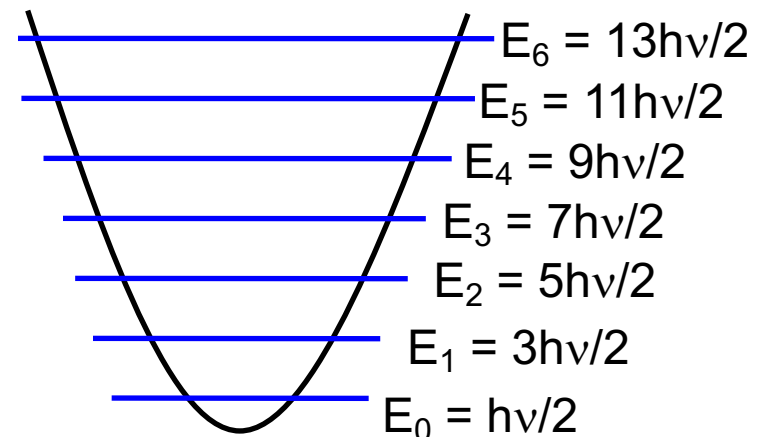
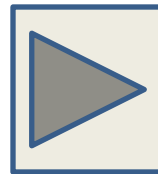
$$\psi_2(\mathbf{x}) = \mathbf{A}_2 (1 - 2u^2) e^{-u^2/2}$$

$$\psi_3(\mathbf{x}) = \mathbf{A}_3 (3u - 2u^3) e^{-u^2/2}$$

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{m}}$$

$$u = x \sqrt[4]{\frac{\alpha m}{\hbar^2}}$$

- Funzioni d'onda:

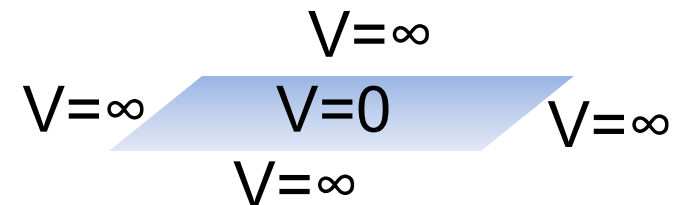


Buca in 2D

- Il box a potenziale infinito ammette soluzione analitica anche in 2 dimensioni

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

$$\psi(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathbf{X}(\mathbf{x})\mathbf{Y}(\mathbf{y})$$



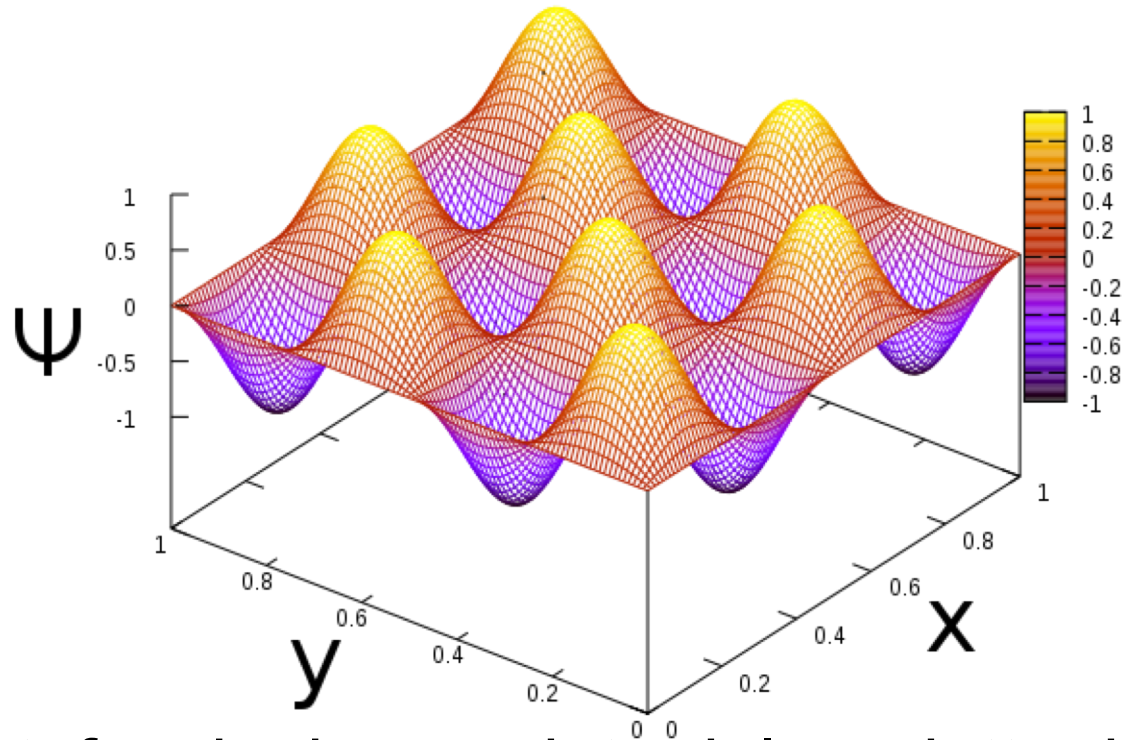
$$\rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m\mathbf{X}} \frac{\partial^2 \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}^2} - \frac{\hbar^2}{2m\mathbf{Y}} \frac{\partial^2 \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{y}^2} = E$$

- Che può essere separata in: $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \mathbf{X}}{\partial \mathbf{x}^2} = E_x \mathbf{X}$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{y}^2} = E_y \mathbf{Y}$$

$$E_x + E_y = E$$

Autofunzioni e autovalori



- Le autofunzioni sono date dal prodotto di X e Y che hanno la stessa forma funzionale della buca 1D (pari/dispari, etc.)
- Gli autovalori sono dati dalla somma di autovalori E_x ed E_y , ciascuno obbediente alla formula del box 1D $\rightarrow$ degenerazione (stessa energia per diversi stati)

Degenerazione

- $n^2 = n_x^2 + n_y^2$ ($n_x > 0, n_y > 0$) $\rightarrow$
 - $n_x=1, n_y=1 \rightarrow n^2=2$
 - $n_x=1, n_y=2 \rightarrow n^2=5$
 - $n_x=2, n_y=1 \rightarrow n^2=5$
 - $n_x=2, n_y=2 \rightarrow n^2=8$
 - $n_x=1, n_y=3 \rightarrow n^2=10$
 - $n_x=3, n_y=1 \rightarrow n^2=10$

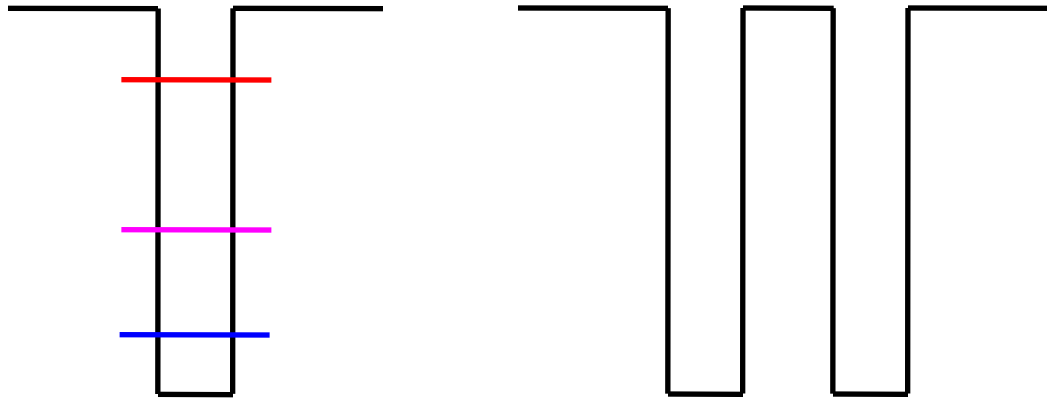
degeneri

degeneri
- Il box 3D si risolve in modo analogo. Esercizio: studiare la degenerazione dei livelli energetici nella buca 3D
- La buca di potenziale finita in 2D/3D è risolvibile nello stesso modo?
- L'oscillatore armonico in 2/3D è risolvibile nello stesso modo?

Outline

- Buca a pareti infinite
- Buca a pareti finite
- Oscillatore armonico
- Buche accoppiate
- Stati non stazionari
- Conclusioni

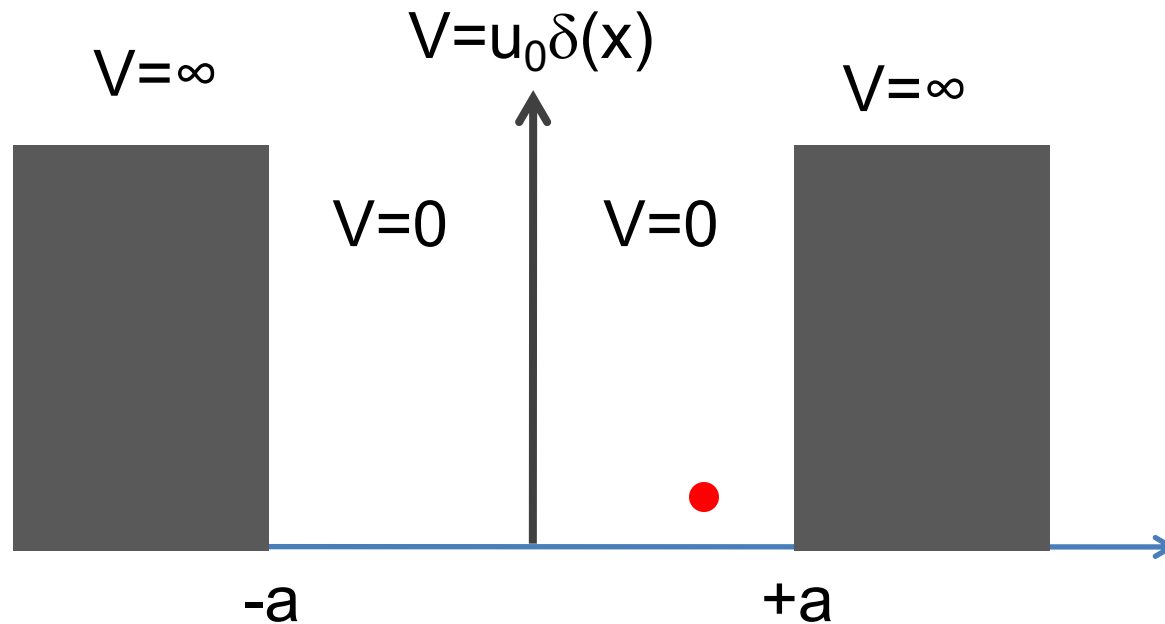
Buca e doppia buca



- Cosa succede se si pongono due buche identiche a stretta distanza tra loro?
Autovalori? autovettori?
- Il problema prelude all'importante caso di N buche distribuite periodicamente sull'asse $\rightarrow$ elettroni nel reticolo cristallino

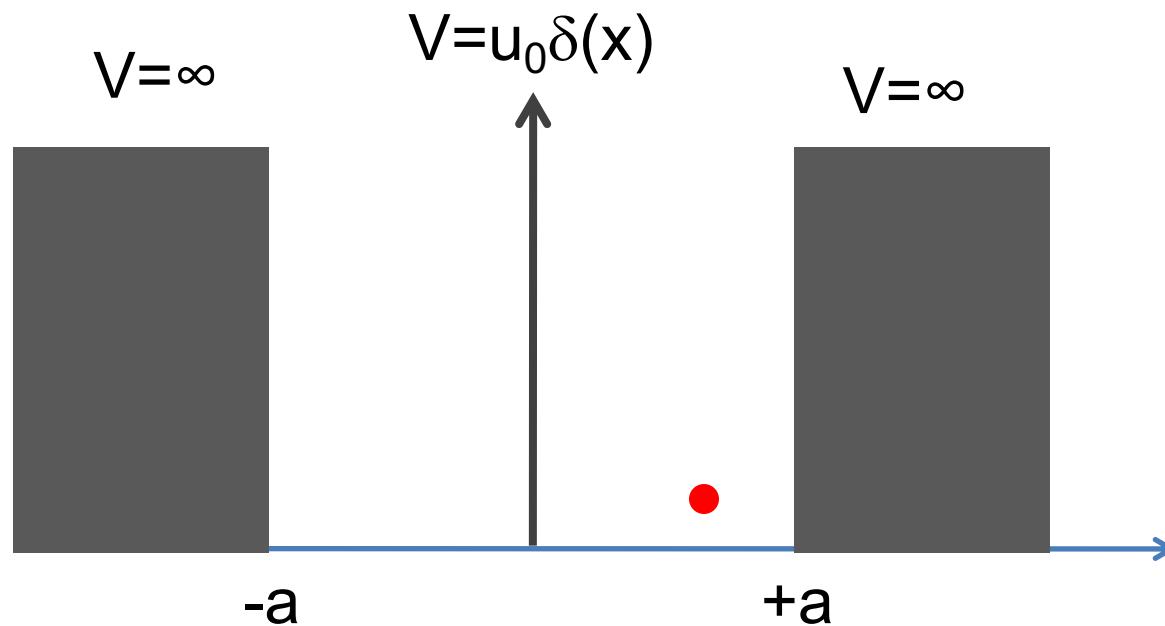
Buche accoppiate

- Due buche di potenziale a pareti infinite
- La barriera intermedia ha spessore nullo
→ delta di potenziale
- Soluzioni?



Soluzioni

- Buca sinistra: $\psi_1(\mathbf{x}) = A_1 \cos \mathbf{kx} + B_1 \sin \mathbf{kx}$
 - Buca destra: $\psi_2(\mathbf{x}) = A_2 \cos \mathbf{kx} + B_2 \sin \mathbf{kx}$
 - Simmetria del potenziale $\rightarrow$ solo funzioni pari o dispari, distinguiamo per semplicità
- $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$



Pari: condizioni al contorno

- Continuità: $\psi_1(0) = \psi_2(0) \rightarrow \mathbf{A_1 = A_2 = A}$

- Parità pari: $\psi_1(-\mathbf{x}) = \psi_2(\mathbf{x})$

$$\mathbf{A_1 \cos kx - B_1 \sin kx = A_2 \cos kx + B_2 \sin kx \rightarrow -B_1 = B_2 = B}$$

- La derivata prima non deve essere necessariamente continua, dato che il potenziale è infinito $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + u\delta(x) \right) \psi(x) = E\psi(x)$

$$-\int_{0^-}^{0^+} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx + \int_{0^-}^{0^+} u\delta(x)\psi dx = \int_{0^-}^{0^+} E\psi dx$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\psi'(0^+) - \psi'(0^-)) + u\psi(0) = -\frac{\hbar^2}{2m} (kB_2 - kB_1) + uA = 0 \quad \mathbf{A = \frac{\hbar^2 k}{mu} B}$$

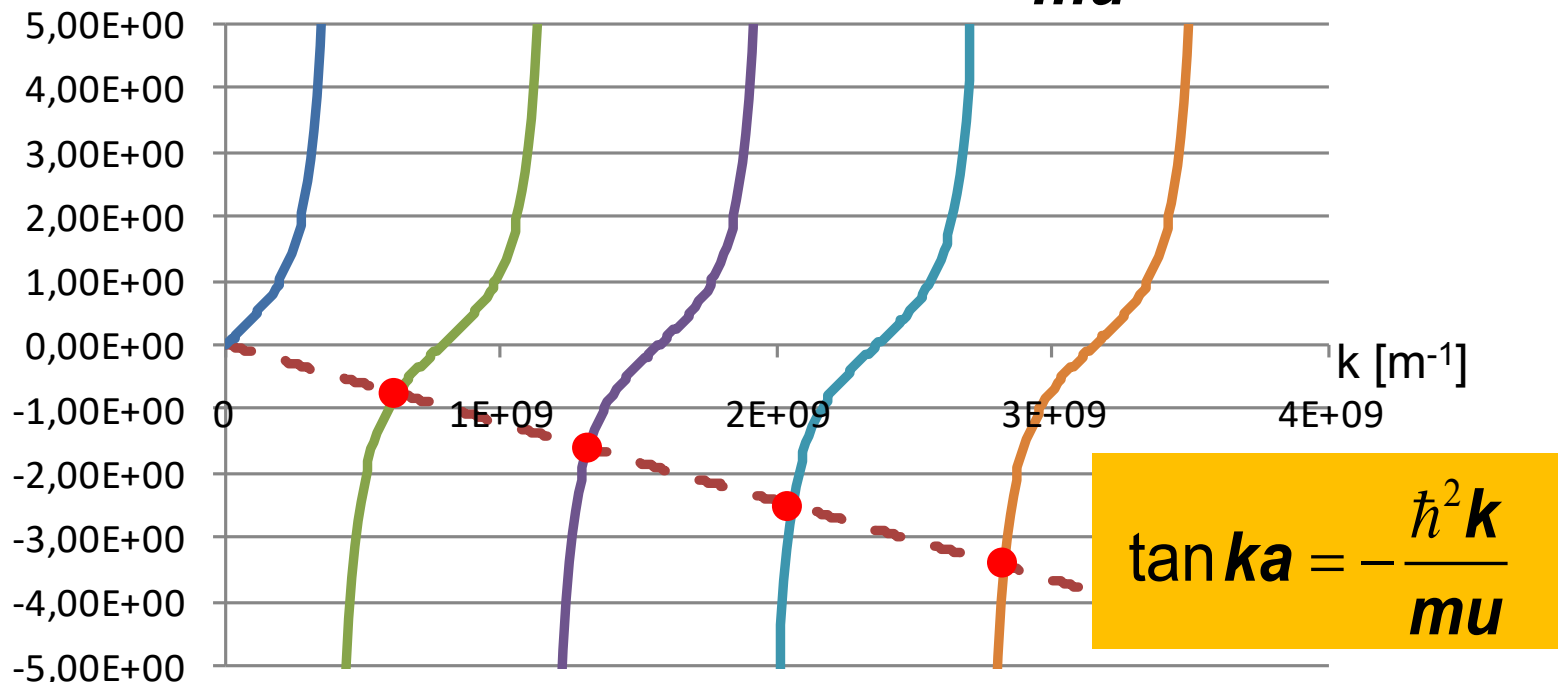
Autofunzioni e autovalori

$$\psi_1(\mathbf{x}) = B \frac{\hbar^2 \mathbf{k}}{mu} \cos \mathbf{kx} - B \sin \mathbf{kx}$$

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

$$\psi_2(\mathbf{x}) = B \frac{\hbar^2 \mathbf{k}}{mu} \cos \mathbf{kx} + B \sin \mathbf{kx}$$

- Annullamento a bordo buca: $\frac{\hbar^2 \mathbf{k}}{mu} \cos \mathbf{ka} + \sin \mathbf{ka} = 0$

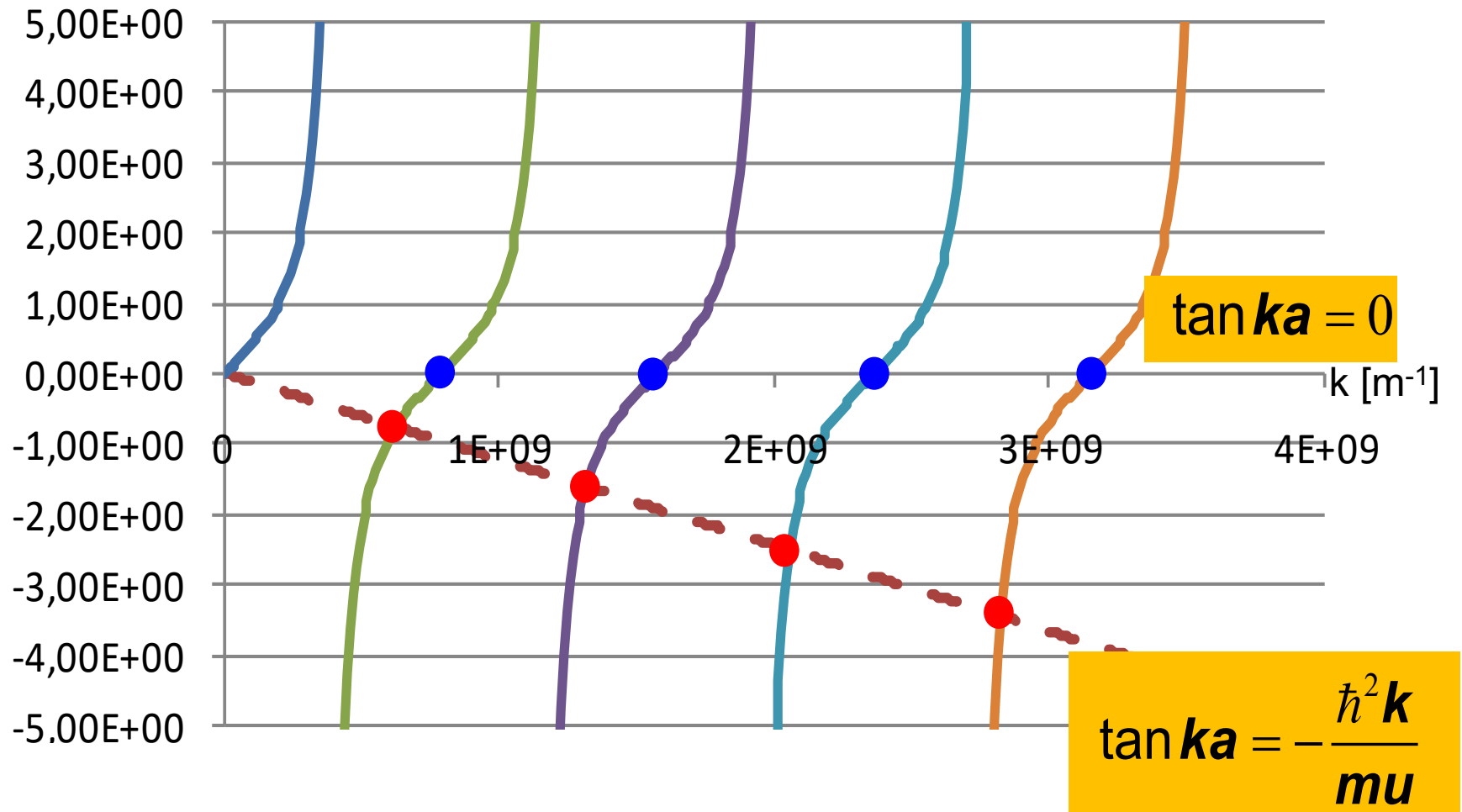


Dispari: condizioni al contorno

- Continuità: $\psi_1(0) = \psi_2(0) \rightarrow \mathbf{A_1 = A_2 = A}$
- Parità dispari: $-\psi_1(-\mathbf{x}) = \psi_2(\mathbf{x})$
 $-\mathbf{A_1} \cos \mathbf{kx} + \mathbf{B_1} \sin \mathbf{kx} = \mathbf{A_2} \cos \mathbf{kx} + \mathbf{B_2} \sin \mathbf{kx} \rightarrow \mathbf{A = 0, B_1 = B_2 = B}$
- Condizione sulla derivata prima identicamente verificata:
$$-\int_{0^-}^{0^+} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx + \int_{0^-}^{0^+} u\delta(x)\psi dx = \int_{0^-}^{0^+} E\psi dx$$
$$-\frac{\hbar^2}{2m}(\psi'(0^+) - \psi'(0^-)) + u\psi(0) = -\frac{\hbar^2}{2m}(kB_2 - kB_1) + uA = 0$$
- Autofunzione: $\psi_1(\mathbf{x}) = \psi_2(\mathbf{x}) = \mathbf{B} \sin \mathbf{kx}$
- Autovalori: $\sin ka = 0 \rightarrow \mathbf{k = n\pi/a}$

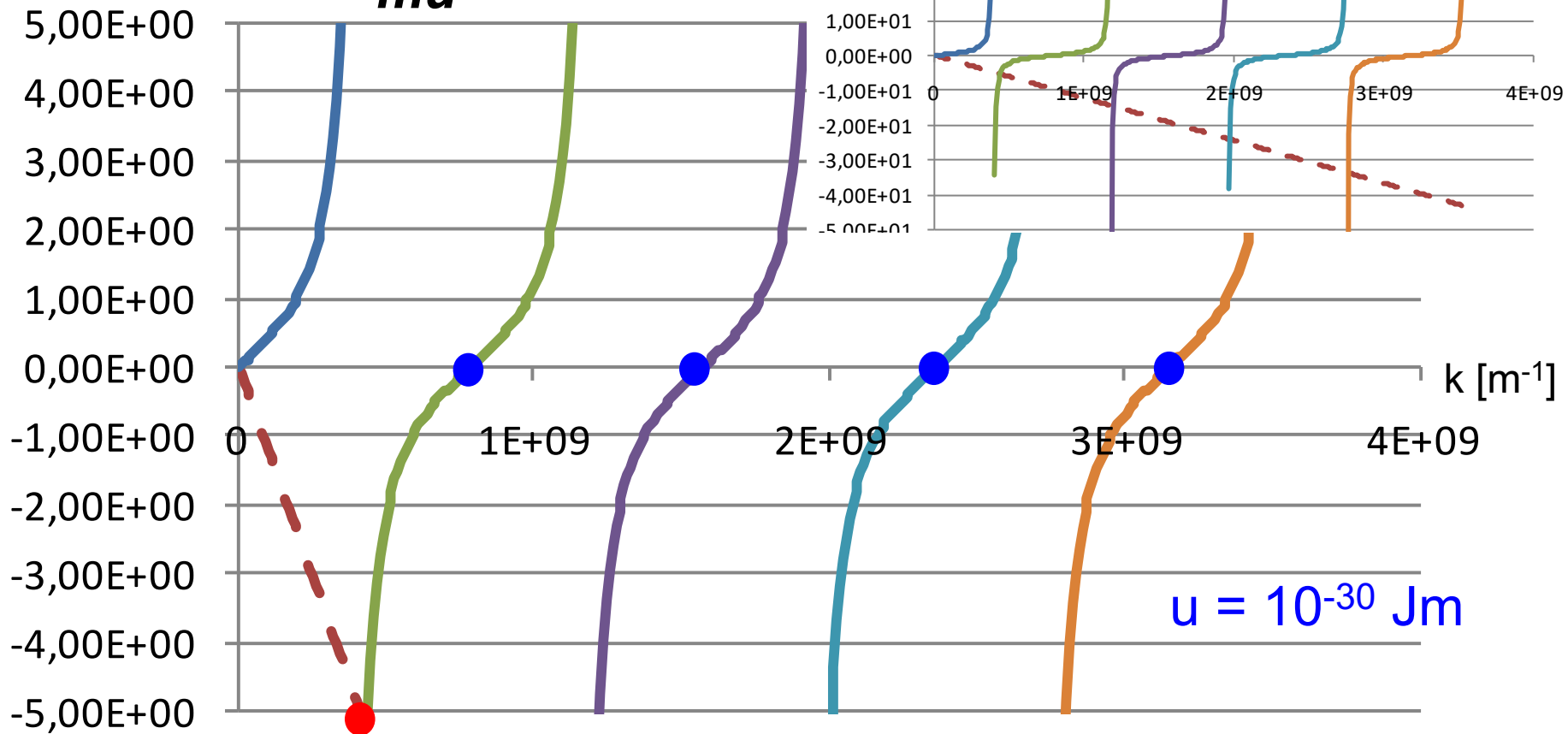
Autovalori

- Coppie di autovalori **pari** e **dispari**



Forte accoppiamento ($u \rightarrow 0$)

$$\tan ka = -\frac{\hbar^2 k}{mu} \xrightarrow{u \rightarrow 0} \infty$$

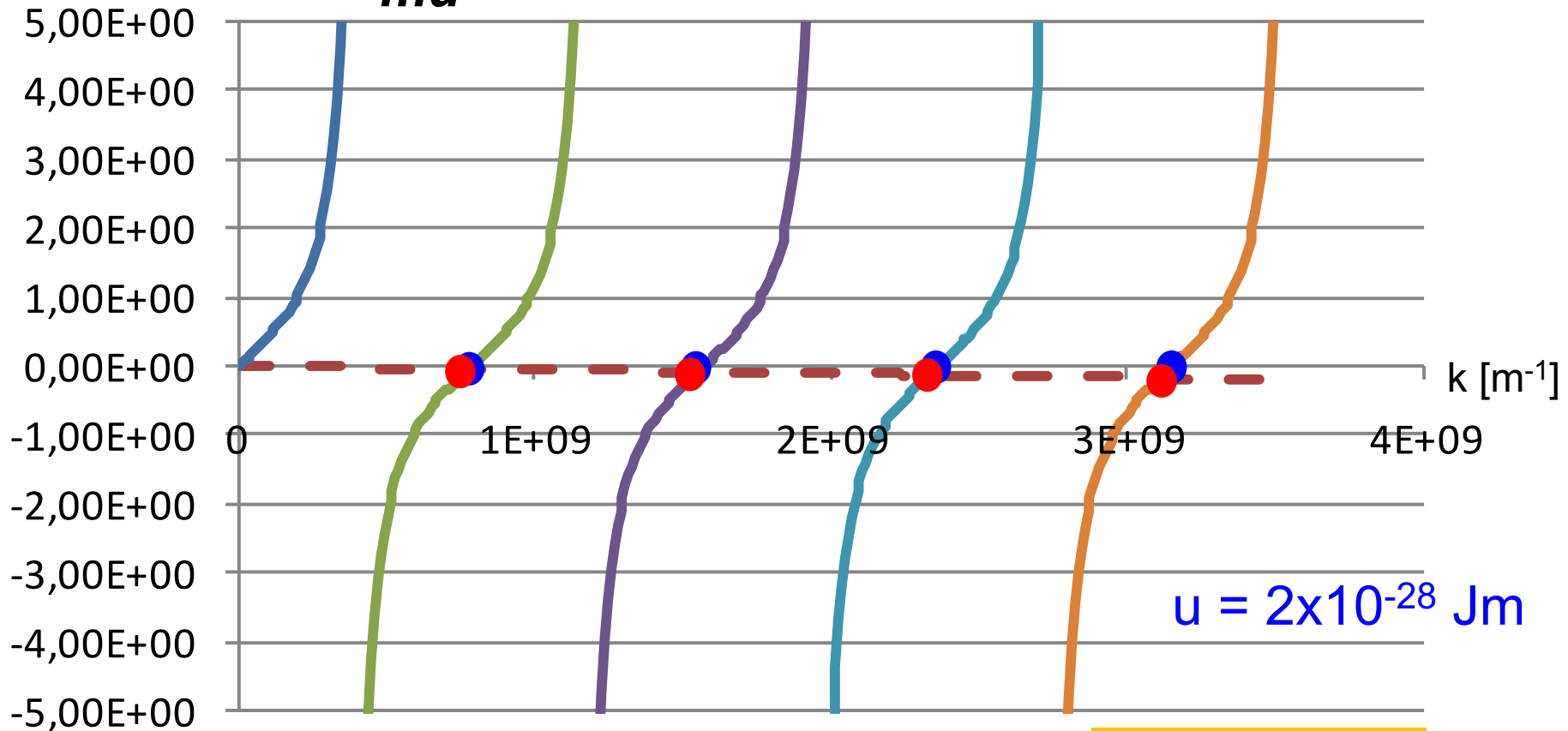


$$u = 10^{-30} \text{ Jm}$$

$$\bullet \quad k \approx \frac{(2n+1)\pi}{2a} \quad \bullet \quad k = \frac{2n\pi}{2a} \rightarrow k = \frac{n\pi}{2a} \rightarrow E = \frac{\hbar^2}{8m(2a)^2} n^2$$

Debole accoppiamento ($u \rightarrow \infty$)

$$\tan ka = -\frac{\hbar^2 k}{mu} \xrightarrow{u \rightarrow \infty} 0$$



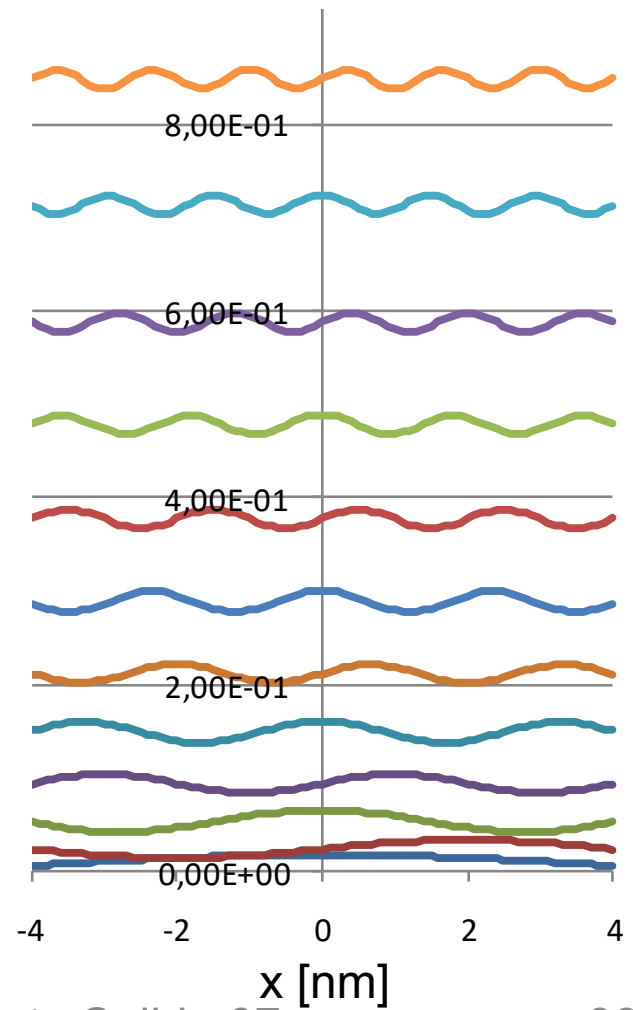
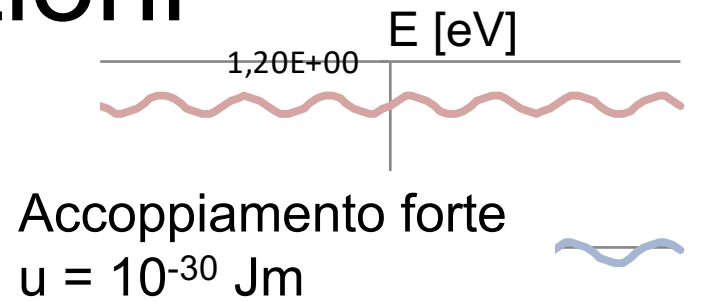
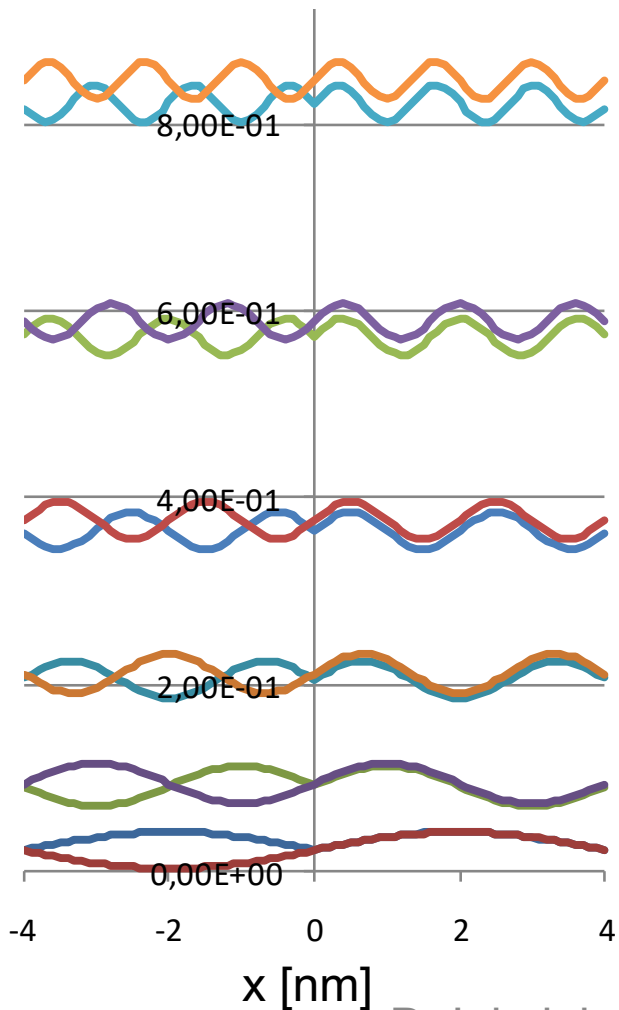
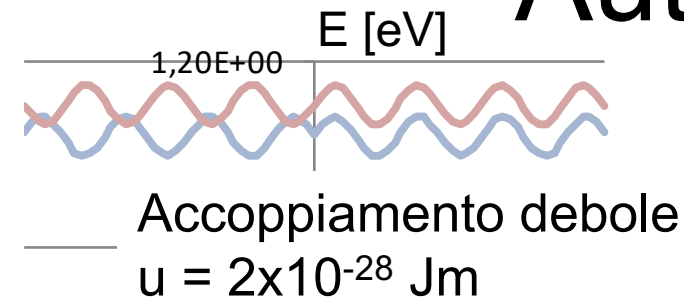
● $k \approx \frac{2n\pi}{2a}$

● $k = \frac{2n\pi}{2a}$

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

$E \approx \frac{\hbar^2}{8ma^2} n^2$

Autofunzioni

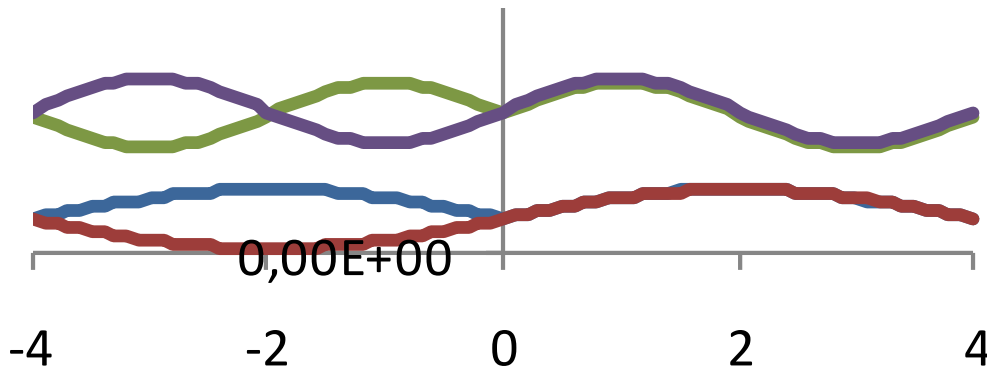


Stati non stazionari

- Il caso delle buche debolmente accoppiate è più significativo (l'altro ricade nella buca singola)
- Possiamo combinare due stati adiacenti (i due stati a minore energia) e formare un pacchetto

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = a_{1p} \psi_{1p}(\mathbf{x}) e^{-i \frac{E_{1p}}{\hbar} t} + a_{1d} \psi_{1d}(\mathbf{x}) e^{-i \frac{E_{1d}}{\hbar} t}$$

$$|\Psi(\mathbf{x}, t)|^2 = \cancel{\left| e^{-i \frac{E_{1p}}{\hbar} t} \right|^2} \left| a_{1p} \psi_{1p}(\mathbf{x}) + a_{1d} \psi_{1d}(\mathbf{x}) e^{-i \frac{E_{1d} - E_{1p}}{\hbar} t} \right|^2$$



Energia degli stati non stazionari

- Energia definita (senza indeterminazione) per gli autostati ψ_1 e ψ_2
- Energia non è invece definita per lo stato non stazionario

$$\Psi(\mathbf{x}, t) = \mathbf{a}_{1p} \psi_{1p}(\mathbf{x}) e^{-i \frac{E_{1p}}{\hbar} t} + \mathbf{a}_{1d} \psi_{1d}(\mathbf{x}) e^{-i \frac{E_{1d}}{\hbar} t}$$

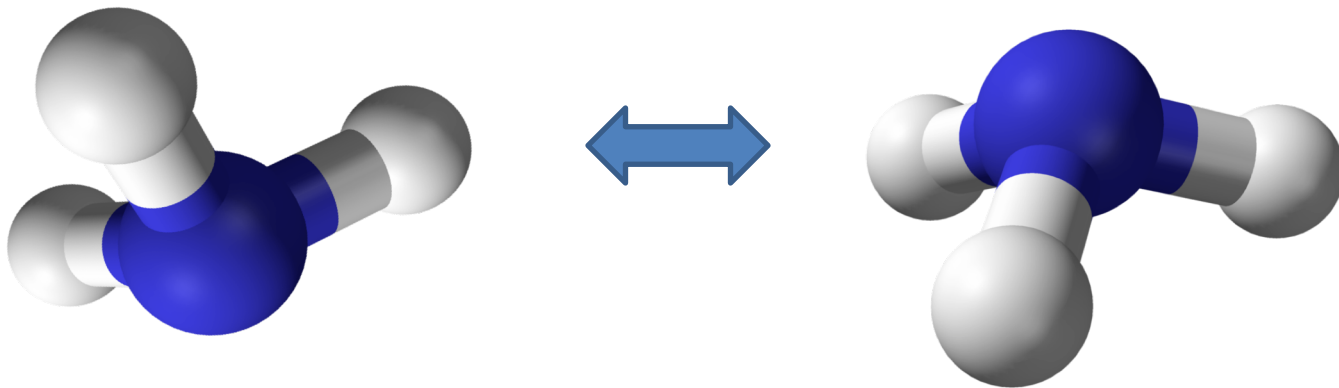
$$\begin{aligned} \langle \mathbf{E} \rangle &= \int \Psi^*(\mathbf{x}, t) i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x} = \\ &= \int \left(|\mathbf{a}_{1p}|^2 |\psi_{1p}|^2 \mathbf{E}_{1p} + |\mathbf{a}_{1d}|^2 |\psi_{1d}|^2 \mathbf{E}_{1d} \right) d\mathbf{x} = |\mathbf{a}_{1p}|^2 \mathbf{E}_{1p} + |\mathbf{a}_{1d}|^2 \mathbf{E}_{1d} \end{aligned}$$

Splitting energetico

- La frequenza di oscillazione è data da $\nu_{12} = \Delta E_{12}/h$: maggiore lo splitting, maggiore la frequenza
- Questa affermazione vale anche trasferita alle bande dello stato solido: maggiore l'ampiezza della banda, minore la difficoltà (massa efficace) con cui la particella vi si muove

Molecola di ammoniaca

- Il trasferimento da una buca all'altra è un altro esempio di tunneling: la particella confinata in una buca ha probabilità finita di oltrepassare la barriera (classicamente proibita)
- La molecola di ammoniaca ha un simile flipping del terzetto di H, con frequenza caratteristica 24 GHz $\rightarrow$ usato per alcuni orologi atomici



Conclusioni

- Stati confinati risolvibili analiticamente: buca a pareti infinite, oscillatore armonico e buca coulombiana (e.g. atomo d'idrogeno, non in questo corso)
- Buca a pareti infinite = equivalente stazionario della particella libera
- Studio di buche accoppiate: è fondamentale sapere la forza dell'interazione, i.e. l'altezza/spessore della barriera