

§ 20. Principio variazionale

L'equazione di Schrödinger nella forma generale $\hat{H}\psi = E\psi$ può essere dedotta dal principio variazionale

$$\delta \int \psi^* (\hat{H} - E) \psi dq = 0. \quad (20,1)$$

Poiché ψ è complessa, si può variare ψ e ψ^* indipendentemente. Variando rispetto a ψ^* abbiamo

$$\int \delta\psi^* (\hat{H} - E) \psi dq = 0,$$

da cui, essendo $\delta\psi^*$ arbitraria, si ottiene la relazione voluta $\hat{H}\psi = E\psi$. La variazione rispetto a ψ non dà niente di nuovo. Infatti variando in ψ e utilizzando l'hermiticità dell'operatore \hat{H} , abbiamo

$$\int \psi^* (\hat{H} - E) \delta\psi dq = \int \delta\psi (\hat{H}^* - E) \psi^* dq = 0,$$

da cui si ricava l'equazione complessa coniugata $\hat{H}^*\psi^* = E\psi^*$.

Il principio variazionale (20,1) esige che l'integrale abbia un valore estremale non condizionato. Esso può essere scritto in un'altra forma, considerando E come moltiplicatore di Lagrange nel problema di un valore estremale condizionato

$$\delta \int \psi^* \hat{H} \psi dq = 0 \quad (20,2)$$

con la condizione supplementare

$$\int \psi \psi^* dq = 1. \quad (20,3)$$

Il valore minimo (sotto la condizione supplementare (20,3)) dell'integrale (20,2) rappresenta il primo degli autovalori dell'energia, cioè l'energia E_0 dello stato normale. La funzione ψ realizzante questo minimo è, rispettivamente, la funzione d'onda ψ_0 dello stato fondamentale¹⁾. Quanto alle funzioni d'onda ψ_n ($n > 0$) degli stati stazionari successivi, esse corrispondono soltanto a valori estremali e non al minimo vero dell'integrale.

Per dedurre dalla condizione di minimo dell'integrale (20,2) la funzione d'onda ψ_1 e l'energia E_1 successive allo stato fondamentale, bisogna prendere come funzioni ψ possibili soltanto le funzioni che soddisfano sia la condizione di normalizzazione (20,3) che la condi-

¹⁾ Più avanti, in questo paragrafo, noi considereremo come reali le funzioni d'onda ψ poiché tali possono essere sempre scelte (in assenza di un campo magnetico).

zione di ortogonalità rispetto alla funzione d'onda ψ_0 dello stato fondamentale $\int \psi \psi_0 dq = 0$. In generale, se si conoscono le funzioni d'onda $\psi_0, \psi_1, \dots, \psi_{n-1}$ dei primi n stati (gli stati sono ordinati secondo l'energia nel senso crescente), la funzione d'onda dello stato successivo realizza un minimo dell'integrale (20,2) sotto condizioni supplementari:

$$\int \psi^2 dq = 1, \quad \int \psi \psi_m dq = 0, \quad m = 0, 1, 2, \dots, n-1. \quad (20,4)$$

Enunciamo ora alcuni teoremi generali che possono essere dimostrati basandosi sul principio variazionale¹⁾.

La funzione d'onda ψ_0 dello stato normale non si annulla (si dice ancora che essa non ha nodi) per nessun valore finito delle coordinate²⁾. In altri termini, essa ha lo stesso segno in tutto lo spazio. Ne segue che le funzioni d'onda ψ_n ($n > 0$) degli altri stati stazionari ortogonali a ψ_0 hanno obbligatoriamente dei nodi (se anche ψ_n fosse di segno costante, l'integrale $\int \psi_0 \psi_n dq$ non potrebbe annullarsi).

Inoltre, dato che ψ_0 non ha nodi, il livello energetico normale non può essere degenerare. Infatti, supponiamo il contrario, e siano ψ_0 e ψ'_0 due autofunzioni diverse corrispondenti al livello E_0 . Ogni combinazione lineare $c\psi_0 + c'\psi'_0$ sarà anche essa un'autofunzione; ma scegliendo in modo appropriato le costanti c e c' , si può sempre annullare questa funzione in ogni dato punto dello spazio, cioè si otterrebbe una autofunzione avente dei nodi.

Se il moto ha luogo in una regione limitata dello spazio, sul contorno di questa regione deve essere $\psi = 0$ (vedi § 18). Per determinare i livelli energetici bisogna trovare, per mezzo del principio variazionale il valore minimo dell'integrale (20,2) con questa condizione al contorno. Il teorema sull'assenza di nodi della funzione d'onda dello stato normale dice qui che ψ_0 non si annulla in nessun punto all'interno della regione considerata.

Si osservi che all'aumentare delle dimensioni della regione del moto tutti i livelli energetici E_n si abbassano, ciò risulta direttamente dal fatto che con l'estendersi della regione cresce l'insieme delle possibili funzioni che realizzano il valore minimo dell'integrale, e come risultato, questo minimo può solo diminuire.

¹⁾ La dimostrazione dei teoremi sugli zeri delle autofunzioni (vedi anche il paragrafo seguente) si può trovare nei libri: M. Lavrentiev e L. Lusternik, *Corso di calcolo variazionale*, 2ª edizione, cap. IX, Gostechizdat, 1950; R. Courant e D. Hilbert, *Methods of Mathematical Physics* (Interscience, New York, 1953, vol. 1, cap. 6).

²⁾ Questo teorema (come i suoi corollari) non vale, in generale, per le funzioni d'onda di sistemi composti da più particelle identiche (vedi la fine del § 63).

L'espressione

$$\int \psi \hat{H} \psi dq = \int \left[- \sum_a \frac{\hbar^2}{2m_a} \psi \Delta_a \psi + U \psi^2 \right] dq$$

per gli stati dello spettro discreto di un sistema di particelle può essere scritta sotto un'altra forma, piú comoda per l'esecuzione della variazione. Nel primo termine dell'espressione integranda scriviamo

$$\psi \Delta_a \psi = \operatorname{div}_a (\psi \nabla_a \psi) - (\nabla_a \psi)^2.$$

L'integrale di $\operatorname{div}_a (\psi \nabla_a \psi)$ su dV_a si trasforma in un integrale su una superficie chiusa infinitamente lontana e poiché le funzioni d'onda degli stati dello spettro discreto vanno a zero abbastanza rapidamente all'infinito, questo integrale si annulla. Quindi,

$$\int \psi \hat{H} \psi dq = \int \left[\sum_a \frac{\hbar^2}{2m_a} (\nabla_a \psi)^2 + U \psi^2 \right] dq. \quad (20,5)$$

§ 21. Proprietà generali del moto unidimensionale

Se l'energia potenziale della particella dipende da una sola coordinata (x), si può cercare la funzione d'onda sotto forma di prodotto di una funzione delle y e delle z per una funzione delle x soltanto. La prima di queste funzioni è determinata dall'equazione di Schrödinger del moto libero, e la seconda dall'equazione di Schrödinger unidimensionale

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - U(x)] \psi = 0. \quad (21,1)$$

A questa equazione unidimensionale si riduce, evidentemente, il problema del moto in un campo con energia potenziale $U(x, y, z) = U_1(x) + U_2(y) + U_3(z)$ che si scompone nella somma di funzioni dipendenti ciascuna da una sola coordinata. Esamineremo qualche caso particolare di moto « unidimensionale » nei §§ 22-24. Preliminarmente, cerchiamo qui di chiarirne alcune proprietà generali.

Prima di tutto, mostriamo che in un problema unidimensionale tutti i livelli energetici dello spettro discreto sono non degeneri. A questo scopo, supponiamo vero il contrario, e siano ψ_1 e ψ_2 due autofunzioni diverse corrispondenti a uno stesso valore dell'energia. Dato che esse soddisfano tutte e due alla stessa equazione (21,1), si ha

$$\frac{\psi_1''}{\psi_1} = \frac{2m}{\hbar^2} (U - E) = \frac{\psi_2''}{\psi_2}$$

o $\psi_1'' \psi_2 - \psi_1 \psi_2'' = 0$ (l'apice indica la derivazione rispetto a x). Integrando questa relazione, troviamo

$$\psi_1' \psi_2 - \psi_1 \psi_2' = \text{costante}. \quad (21,2)$$