Drugi seminar iz kvantne kemije s rješenjima

1. **Riješite diferencijalnu jednadžbu $y''(x)+y'(x)-6y(x)=0$ s rubnim uvjetima $y(0)=0$ i $y'(0)=1$.**
   Rješenje:
   Jednadžba je linearna i homogena. Ako znamo dva rješenja $y_1(x)$ i $y_2(x)$ tada je njihov linearni spoj $c_1y_1(x)+c_2y_2(x)$ također rješenje jednadžbe. Jednadžba ima trivijalno rješenje $y(x)=0$ zato što je homogena, ali to rješenje ne zadovoljava rubne uvjete. U jednadžbi se nalaze samo konstantni koeficijenti što množe y'', y' i y. Zato je dovoljno potražiti rješenje u obliku $y(x)=e^{kx}$ zato što jedino eksponencijalna funkcija ima svojstvo da su sve njezine derivacije razmjerne samoj funkciji. Postavljajući, dakle, $y(x)=e^{kx}$ u diferencijalnu jednadžbu i iskoristivši jednakosti $y'(x)=ky(x)$ i $y''(x)=k^2y(x)$, dobivamo sljedeću algebarsku jednadžbu:

   $$(k^2+k-6)e^{kx}=0 \tag{1}$$

   Budući da jednadžba (1) mora vrijediti za svaki x, zaključujemo da izraz u zagradi mora iščezavati. Tako dobivamo kvadratnu jednadžbu

   $$k^2+k-6=0 \tag{2}$$

   Kvadratna jednadžba (2) ima dva rješenja: $k_1=2$ i $k_2=-3$. Opće rješenje diferencijalne jednadžbe ima oblik:

   $$y(x)=c_1e^{k_1x}+c_2e^{k_2x}=c_1e2x+c_2e^{-3x} \tag{3}$$

   Konstantne c_1 i c_2 u općem rješenju (3) moramo odrediti iz rubnih uvjeta. Uvrštavajući rubne uvjete u opće rješenje dobivamo sljedeći sustav jednadžbi:

   $$\begin{aligned} c_1+c_2&=0 \\ 2c_1-3c_2&=1 \end{aligned} \tag{4}$$

   Rješenje je sustava (4) $c_1=\frac{1}{5}$ i $c_2=-\frac{1}{5}$. Dakle, traženo rješenje ima oblik:

   $$y(x)=\frac{1}{5}\left(e^{2x}-e^{-3x}\right)$$

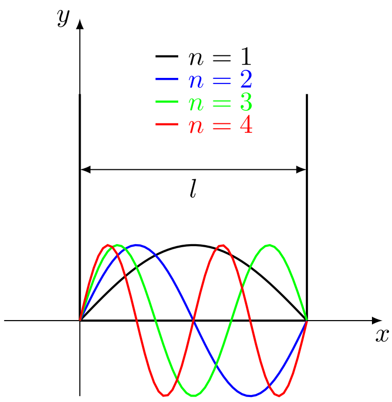
2. **Za makroskopski objekt mase $1,0\,g$, koji se giba brzinom $1,0\,cms^{-1}$ u jednodimenzijskoj neprobojnoj kutiji širine $1,0\,cm$, izračunajte kvantni broj n.**
   Rješenje:
   Da bismo izračunali kvantni broj moramo primijeniti "kvantne jednadžbe".

Zbog jednostavnosti postavljenoga problema, možemo se poslužiti de Broglievim relacijama koje povezuju količinu gibanja s valnom duljinom objekta. Budući da se objekt nalazi u jednodimenzijskoj neprobojnoj kutiji širine $a = 1,0\,cm$, njegova valna duljina λ mora biti takva da je $a = n\frac{\lambda}{2}$, gdje je n kvantni broj. Naime, susjedne stojne točke vala međusobno su udaljene za $\frac{\lambda}{2}$. Zidovi su kutije stojne točke vala, pa zbog toga mora širina kutije biti jednaka cjelobrojnom umnošku od $\frac{\lambda}{2}$. Kvantizacijom dobivamo da je $\lambda = \frac{2a}{n}$, a iz de Broglieve jednadžbe dobivamo za količinu gibanja $p \equiv p_n = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2a}$. No, makroskopski objekt ima klasičnu količinu gibanja jednaku $p = mv = 10^{-3} \cdot 10^{-2} = 10^{-5}\,kgms^{-1}$. Iz toga dobivamo da bi kvantni broj n morao biti jednak $n = \frac{2ap}{h} = \frac{2 \cdot 10^{-2} \cdot 10^{-5}}{6{,}626 \cdot 10^{-34}} \approx 3 \cdot 10^{28}$. Taj je kvantni broj neusporedivo veći od 1. Pouka je, dakle, da makroskopskim objektima moramo pripisati visoke (blago rečeno) kvantne brojeve. Razumije se da bismo isti rezultat dobili i rješavanjem stacionarne Schrödingerove jednadžbe s rubnim uvjetima da valna funkcija mora iščezavati na neprobojnim zidovima. Pri tome bismo postavili uvjet da je kvantizirana energija jednaka zadanoj energiji čestice, iz čega bismo izračunali kvantni broj. To i je smisao sljedećega problema–izračun vjerojatnosti nije moguć samo s primjenom de Broglievih relacija. Te se relacije mogu izravno primijeniti samo u najjednostavnijim i najočitijim primjerima gdje je jasno s čime bi valna duljina čestice morala biti povezana.

3. **Promatrajmo česticu s kvantnim brojem n u jednodimenzijskoj neprobojnoj kutiji širine l. Odredite vjerojatnost da se čestica nalazi u lijevoj četvrtini kutije. Za koji n je ta vjerojatnost najveća? Kolika je vjerojatnost u granici $n \to \infty$? Što ilustrira ta granica?**

Rješenje:

Moramo izračunati valnu funkciju čestice rješavanjem stacionarne Schrödingerove jednadžbe.



Potencijalna energija čestice svugdje je jednaka 0, osim na zidovima $x = 0$ i $x = l$, gdje je beskonačno velika, tj. zidovi su neprobojni. Tu neprobojnost izražavamo rubnim uvjetima na valnu funkciju:

$$\Psi(x = 0) = 0 \ , \ \Psi(x = l) = 0 \qquad (5)$$

Energija E čestice u kutiji sastoji se samo od njezine kinetičke energije, pa zato znamo da ta energija ne može biti negativna, tj. $E \geq 0$.

Stacionarna Schrödingerova jednadžba za česticu unutar kutije ima oblik:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Psi''(x) = E\Psi(x) \qquad (6)$$

Uvodeći oznaku $k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$, jednadžbu (6) možemo napisati u razvidnijem obliku:

$$\Psi''(x) + k^2\Psi(x) = 0 \qquad (7)$$

Jednadžba (7) ima oblik kao i jednadžba za harmonički oscilator. Njezino opće rješenje možemo napisati u obliku linearnoga spoja $c_1 e^{ikx} + c_2 e^{-ikx}$ (vidi zadatak 1.), odnosno uporabom Eulerove jednakosti $e^{ix} = \cos(x) + i\sin(x)$, opće rješenje možemo napisati s pomoću trigonometrijskih funkcija. Sigurno je, dakle, da se opće rješenje jednadžbe (7) može staviti u oblik:

$$\Psi(x) = A\sin(kx + \varphi) \tag{8}$$

Veličina A mora biti različita od 0. Trivijalno rješenje $A = 0 \Rightarrow \Psi(x) = 0$ ne može se normirati na 1, što znači da to rješenje jednadžbe (7) nije prihvatljivo. Uvrštavajući rubne uvjete (5) u valnu funkciju (8) dobivamo sljedeće:

$$\begin{aligned}
&\Psi(x = 0) = A\sin(\varphi) = 0 \Rightarrow \varphi = 0 \\
&\Psi(x = l) = A\sin(kl) = 0 \Rightarrow kl = n\pi \Rightarrow k \equiv k_n = \frac{n\pi}{l} \ , \ n = 1, 2, ..
\end{aligned} \tag{9}$$

Uvjet (9) očito kvantizira valni vektor k. Normiranje valne funkcije dat će nam konstantu A:

$$\begin{aligned}
&\int_0^l |\Psi(x)|^2 \, dx = 1 \Rightarrow |A|^2 \int_0^l \sin^2(kx) dx = |A|^2 \frac{1}{k} \int_0^{kl} \sin^2(x) dx = \\
&= |A|^2 \frac{1}{k}\frac{1}{2} \int_0^{kl} (1 - \cos(2x)) \, dx = |A|^2 \frac{1}{k}\frac{1}{2} \left(kl - \frac{1}{2}\sin(2x) \Big|_0^{kl} \right) = \\
&= |A|^2 \frac{l}{2} = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{l}}
\end{aligned}$$

Konstantu A izabrali smo tako da bude realna, zato što se time ne smanjuje općenitost. Dakle, vlastite funkcije i vlastite energije čestice u jednodimenzijskoj neprobojnoj kutiji širine l jednake su:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \ , \ E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ml^2} n^2 \ , \ n = 1, 2, .. \tag{10}$$

Valne funkcije za $n = 1, 2, 3, 4$ skicirane su na slici. Valna funkcija s kvantnim brojem n ima $n - 1$ nul-točaka između zidova kutije. Kada je valna funkcija normirana, traženu vjerojatnost $P\left(0 \leq x \leq \frac{l}{4}\right)$ da se čestica nalazi u lijevoj četvrtini kutije izračunat ćemo integriranjem apsolutnoga kvadrata valne funkcije, jer je to gustoća vjerojatnosti, u odsječku $0 \leq x \leq \frac{1}{4}$:

$$\begin{aligned}
&P\left(0 \leq x \leq \frac{l}{4}\right) = \int_0^{\frac{l}{4}} |\Psi_n(x)|^2 \, dx = \frac{2}{l} \int_0^{\frac{l}{4}} \sin^2(k_n x) dx = \\
&= \frac{2}{l}\frac{1}{2} \int_0^{\frac{l}{4}} (1 - \cos(2k_n x)) \, dx = \frac{1}{l} \left(\frac{l}{4} - \frac{1}{2k_n} \sin(2k_n x)|_0^{\frac{l}{4}} \right) = \\
&= \frac{1}{4} - \frac{1}{2n\pi} \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)
\end{aligned} \tag{11}$$

Vjerojatnost dana izrazom (11) bit će najveća za najmanji kvantni broj n za koji je $\sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) = -1$. Taj je n jednak $n = 3$. Tada je tražena vjerojatnost jednaka $\frac{1}{4} + \frac{1}{6\pi}$. U granici jako visokih kvantnih brojeva $n \to \infty$, vjerojatnost (11) ima vrijednost $\frac{1}{4}$. Ta je vrijednost ista kao i za klasičnu vjerojatnost, koja je jednaka omjeru dviju duljina, duljine unutar koje bi se čestica trebala nalaziti i ukupne duljine kutije. Dakle, i na ovome primjeru vidimo da visoki kvantni brojevi odgovaraju klasičnim izrazima za određene vjerojatnosti.

4. **Pojednostavljeni opis π-elektrona u konjugiranoj molekuli smatra elektrone kao čestice koje se gibaju u jednodimenzijskoj neprobojnoj kutiji širine nešto dulje od duljine konjugiranog lanca. Paulijevo načelo isključenja ne dopušta više od dvaju elektrona na jednoj energetskoj razini. Za butadien, $CH_2 = CHCH = CH_2$, uzmimo širinu kutije $7,0$ Å i iskoristimo ovaj model za procjenu valne duljine svjetlosti apsorbirane kada je π-elektron pobuđen s najvišeg zauzetog stanja u najniže nezauzeto stanje. Izmjerena je vrijednost $217\,nm$.**
Rješenje:
Ako najniže zauzeto stanje ima kvantni broj n, tada najniže nezauzeto stanje i kvantni broj $n+1$. Frekvencija svjetlosti, odnosno kvant energije $h\nu$ mora biti jednak razlici energija $E_{n+1} - E_n$, tj. mora vrijediti

$$\nu = \frac{E_{n+1} - E_n}{h} = \frac{h}{8ml^2}\left((n+1)^2 - n^2\right) = \frac{h}{8ml^2}(2n+1) =$$
$$= 1,857\cdot 10^{14}(2n+1)\,s^{-1}$$
$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3\cdot 10^8}{1,857\cdot 10^{14}}\frac{1}{2n+1} = 323\,nm \text{ za } n = 2$$

Ovdje je pretpostavljeno da postoje četiri π-elektrona. Dva elektrona popune stanje s $n=1$, a preostala dva popune stanje s $n=2$.

5. **Promatrajmo elektron u jednodimenzijskoj kutiji širine $2,00$ Å. Lijevi zid kutije nalazi se na položaju $x = 0$. Pretpostavimo da imamo milijun takvih sustava, pri čemu je svaki sustav u stanju s kvantnim brojem $n = 1$. Mjerimo x-koordinatu elektrona u svakom sustavu. U otprilike koliko će slučajeva mjerena vrijednost biti između $0,600$ Å i $0,601$ Å? Smatrajmo ovaj prostorni interval infinitezimalnim. Pretpostavimo da imamo velik broj tih sustava u $n = 1$ stanju i mjerimo x-koordinatu elektrona u svakom sustavu, te izmjerimo da se u 126 slučajeva elektron nalazi između $0,700$Å i $0,701$Å. U otprilike koliko će se slučajeva elektrona nalaziti između $1,000$Å i $1,001$Å?**
Rješenje:
Moramo izračunati vjerojatnost nalaženja elektrona u odsječku $0,600\text{Å} \leq x \leq 0,601\text{Å}$. Budući da taj odsječak smatramo infinitezimalnim, dovoljno je izračunati valnu funkciju u točci $x = 0,600$Å za elektron u jednodimen-

zijskoj neprobojnoj kutiji širine $l = 2,00$Å:

$$\Psi_1(x = 0,600) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin\left(\frac{\pi x}{l}\right) = \sqrt{\frac{2}{l}} \sin(0,3\pi) = 0,809\sqrt{\frac{2}{l}}$$

$$P(0,600 \leq x \leq 0,601) = |\Psi_1(x = 0,600)|^2\, dx = 0,809^2 \frac{2}{2,00} \cdot 0,001$$
$$= 6,545 \cdot 10^{-4}$$

Dakle, od milijun istih sustava njih $10^6 \cdot 6,545 \cdot 10^{-4} = 654$ imat će elektron u promatranom prostornom odsječku. U drugom slučaju nepoznat nam je ukupni broj sustava N. No poznato nam je da vrijedi:

$$126 = N \frac{2}{2,00} \sin^2\left(\frac{0,700\pi}{2,00}\right) \cdot 0,001 = N \sin^2(0,35\pi) = N \cdot 7,94 \cdot 10^{-4}$$
$$N = \frac{126}{7,94 \cdot 10{-}4} = 158712$$

Tada će broj elektrona koji se nalaze između $1,000$Å i $1,001$Å biti jednak:

$$N_1 = 158712 \cdot \sin^2(0,5\pi) \cdot 10^{-3} = 159$$