Treći seminar iz kvantne kemije s rješenjima

1. **Ako vrijedi jednakost $g = Af$, nađite g za svaki od sljedećih izbora za operator A i funkciju f.**
   a)$A = \frac{d}{dx}$ **i** $f = \cos(x^2 + 1)$
   b) $A = 5$ **i** $f = \sin(x)$
   c)$A = ()^2$ **i** $f = \sin(x)$
   d) $A = e^{()}$ **i** $f = \ln(x)$
   e)$A = \frac{d^2}{dx^2}$ **i** $f = \ln(3x)$
   f) $A = \frac{d^2}{dx^2} + 3x\frac{d}{dx}$ **i** $f = 4x^3$**.**
   Rješenje:
   a) $g = \frac{d}{dx}\cos(x^2 + 1) = -2x\sin(x^2 + 1)$
   b) $g = 5\sin(x)$
   c) $g = (\sin(x))^2 = \sin^2(x)$
   d) $g = e^{(\ln(x))}$
   e) $g = \frac{d^2}{dx^2}\ln(3x) = \frac{d}{dx}\frac{1}{x} = -\frac{1}{x^2}$
   f) $g = \frac{d^2}{dx^2}4x^3 + 3x\frac{d}{dx}4x^3 = 4\cdot 3\cdot 2x + 3x\cdot 4\cdot 3x^2 = 24x + 36x^3$

2. **Ako je $Af(x) = 3x^2 f(x) + 2x\frac{df(x)}{dx}$, navedite izraz za operator A.**
   Rješenje:
   $Af(x) = 3x^2 f(x) + 2x\frac{d}{dx}f(x) = \left(3x^2 + 2x\frac{d}{dx}\right)f(x) \Rightarrow A = 3x^2 + 2x\frac{d}{dx}$

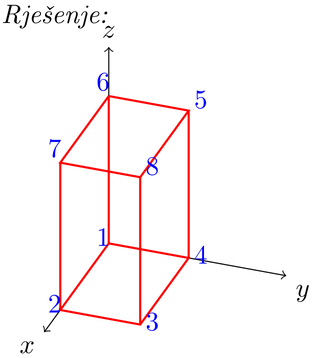
3. **Navedite barem tri operatora A za koje vrijedi $Ae^x = e^x$.**
   Rješenje:
   $A = 1$, $A = \frac{d}{dx}$, $A = \frac{d^2}{dx^2}$, $A = \frac{d^n}{dx^n}$, $A = \alpha\frac{d^2}{dx^2} + \beta\frac{d}{dx} + 1 - \alpha - \beta$, $\alpha, \beta \in \mathbb{C}$

4. **Ako su $A = \frac{d^2}{dx^2}$ i $B = x^2$, izračunajte**
   a) ABx^3
   b)BAx^3
   c) $ABf(x)$
   d) $BAf(x)$
   Rješenje:
   a)$ABx^3 = \frac{d^2}{dx^2}(x^2\cdot x^3) = \frac{d^2}{dx^2}x^5 = 20x^3$
   b)$BAx^3 = x^2\frac{d^2}{dx^2}x^3 = 6x^3$
   c)$ABf(x) = \frac{d^2}{dx^2}(x^2 f(x)) = 2f(x) + 4x\frac{df(x)}{dx} + x^2\frac{d^2 f(x)}{dx^2}$
   d)$BAf(x) = x^2\frac{d^2 f(x)}{dx^2}$

5. **Je li operator $Af(x) = f^*(x)$ linearan?**
   Rješenje:
   $A(\alpha f(x) + \beta g(x)) = \alpha^* f^*(x) + \beta^* g^*(x) \neq \alpha f^*(x) + \beta g^*(x)$. Operator A nije linearan.

6. **Ako je ψ normalizirana valna funkcija, koja je njezina mjerna jedinica u SI sustavu za**
a)jednu česticu u jednoj prostornoj dimenziji?
b) jednu česticu u tri prostorne dimenzije?
c) za n čestica u tri prostorne dimenzije?
Rješenje:
Mjernu jedinicu valne funkcije dobivamo iz uvjeta normalizacije $\int |\psi|^2 \, dV = 1$, gdje je V ukupni "volumen" po kojemu se izvršava integracija. To znači da je mjerna jedinica od ψ jednaka mjernoj jedinici od $\frac{1}{\sqrt{V}}$. Za jednu česticu u jednoj prostornoj dimenziji "volumen" je jednak duljini L po kojoj se integrira, pa je mjerna jedinica od ψ jednaka $\frac{1}{\sqrt{m}} = m^{-\frac{1}{2}}$. U tri prostorne dimenzije $[V] = m^3$, pa je $[\psi] = m^{-\frac{3}{2}}$, a za n čestica u tri dimenzije $[V] = m^{3n}$, pa je $[\psi] = m^{-\frac{3n}{2}}$.

7. **Elektron se nalazi u trodimenzijskoj neprobojnoj pravokutnoj kutiji duljine stranica $5,00$Å, $3,00$Å i $6,00$Å. Elektron prijeđe iz najnižeg pobuđenog stanja u osnovno stanje. Izračunajte frekvenciju emitiranoga fotona.**
Rješenje:



Pravokutna kutija s duljinama stranica $a = 5,00$Å, $b = 3,00$Å i $c = 6,00$Å ima osam vrhova i šest ravnina. Postavimo kutiju tako da njezini vrhovi imaju sljedeće vektore položaja: $\vec{r}_1 = 0$, $\vec{r}_2 = a\vec{i}$, $\vec{r}_3 = a\vec{i} + b\vec{j}$, $\vec{r}_4 = b\vec{j}$, $\vec{r}_5 = b\vec{j} + c\vec{k}$, $\vec{r}_6 = c\vec{k}$, $\vec{r}_7 = a\vec{i} + c\vec{k}$ i $\vec{r}_8 = a\vec{i} + b\vec{j} + c\vec{k}$. Šest stranica pravokutnika tada imaju sljedeće vrhove: 2387 (prednja), 1456 (stražnja), 1234 (donja), 5678 (gornja), 1276 (lijeva) i 3458 (desna). Prednja i stražnja stranica opisane su jednadžbama $x = a$ odnosno $x = 0$, lijeva i desna jednadžbama $y = 0$ odnosno $y = b$, te donja i gornja jednadžbama $z = 0$ odnosno $z = c$. Na tim stranicama valna funkcija $\Psi(x, y, z)$ mora biti jednaka 0. To su rubni uvjeti, koji su opisani jednažbama:

$$\Psi(0, y, z) = 0 \; , \; \Psi(a, y, z) = 0 \text{ stražnja i prednja} \tag{1}$$
$$\Psi(x, 0, z) = 0 \; , \; \Psi(x, b, z) = 0 \text{ lijeva i desna} \tag{2}$$
$$\Psi(x, y, 0) = 0 \; , \; \Psi(x, y, c) = 0 \text{ donja i gornja} \tag{3}$$

U rubnim uvjetima opisanima jednadžbama (1)-(3) jedna koordinata ima određenu vrijednost, a preostale su dvije slobodne. Takve je rubne uvjete moguće jednostavno zadovoljiti ako pretpostavimo da se valna funkcija $\Psi(x, y, z)$ može napisati u obliku umnoška triju nezavisnih funkcija:

$$\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \tag{4}$$

Tada rubni uvjeti imaju sljedeći oblik:

$$X(0) = 0 \; , \; X(a) = 0 \text{ stražnja i prednja} \tag{5}$$
$$Y(0) = 0 \; , \; Y(b) = 0 \text{ lijeva i desna} \tag{6}$$
$$Z(0) = 0 \; , \; Z(c) = 0 \text{ donja i gornja} \tag{7}$$

Prikazom valne funkcije kao umnoška triju nezavisnih funkcija, od kojih svaka ovisi samo o jednoj nezavisnoj varijabli, rubne smo uvjete (1)-(3) sveli na tri nezavisna rubna uvjeta (5)-(7). Ti rubni uvjeti izgledaju isto kao i na rubni uvjeti za česticu unutar jednodimenzijske neprobojne kutije. No, to još uvijek ne znači da je valna funkcija oblika (4) rješenje stacionarne Schrödingerove jednadžbe, odnosno da se to rješenje može napisati u takvom obliku. To tek moramo provjeriti. Stacionarna Schrödingerova jednadžba ima oblik:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right)=E\Psi \tag{8}$$

Budući da je energije E pozitivna, tj. $E > 0$, jednadžbu (8) možemo prikazati u obliku:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}+k^2\Psi=0\ ,\ k^2=\frac{2mE}{\hbar^2} \tag{9}$$

Uvrštavanjem valne funkcije (4) u jednadžbu (9) i dijeljenjem cijele jednadžbe s $\Psi(x,y,z)$, dobivamo sljedeću jednadžbu:

$$\frac{X''}{X}+\frac{Y''}{Y}+\frac{Z''}{Z}+k^2=0 \tag{10}$$

U jednadžbi (10) crtice nad funkcijama označuju derivacije po pripadajućoj varijabli. Da bismo izveli određene zaključke o jednadžbi (10), moramo sada razložiti problem normiranja valne funkcije. Valna funkcija $\Psi(x,y,z)$ mora biti normalizabilna, tj. mora vrijediti jednadžba:

$$\begin{aligned}&\int_0^a dx\int_0^b dy\int_0^c dz\,|\Psi(x,y,z)|^2=\\&=\left(\int_0^a |X(x)|^2\,dx\right)\cdot\left(\int_0^b |Y(y)|^2\,dy\right)\cdot\left(\int_0^c |Z(z)|^2\,dz\right)=1\end{aligned} \tag{11}$$

Uvjet normiranja (11) pokazuje da svaka od triju funkcija $X(x)$, $Y(y)$ i $Z(z)$ mora zasebno biti normalizabilna. Bez smanjenja općenitosti, možemo staviti da je svaka od tih funkcija normirana na 1. Kako to znamo? Jednadžba (11) kaže da je umnožak triju pozitivnih brojeva jednak 1. Označimo te brojeve kao N_x, N_y i N_z, tako da imamo jednakost $N_xN_yN_z=1$. No, sada umjesto funkcija $X(x)$, $Y(y)$ i $Z(z)$ možemo uvesti funkcije $\frac{X(x)}{\sqrt{N_x}}$, $\frac{Y(y)}{\sqrt{N_y}}$ i $\frac{Z(z)}{\sqrt{N_z}}$, tako će sve te nove funkcije biti normirane na 1, a istodobno će Schrödingerova jednadžba (10) ostati nepromijenjena. Dakle, funkcije $X(x)$, $Y(y)$ i $Z(z)$ možemo svaku zasebno normirati na 1. Schrödingerova jednadžba (10) kaže da zbroj triju funkcija, pri čemu je svaka funkcija zavisna od samo jedne nezavisne varijable x, y ili z, mora biti konstantan. To znači da svaki pribrojnik zasebno, $\frac{X''(x)}{X(x)}$, $\frac{Y''(y)}{Y(y)}$ i $\frac{Z''(z)}{Z(z)}$ mora biti konstantan, tj. neovisan od x, y ili z. Naprimjer, ako kažemo da je linearni spoj $c_1x+c_2y+c_3z=konst.$ za svaki x, y i z (zato što su to nezavisne varijable), onda to znači da mora biti $c_1=c_2=c_3=0$ i $konst=0$. U suprotnom bismo slučaju imali zavisnost jedne varijable od preostalih dviju, tj. više ne bismo imali tri nezavisne varijable. Iz svega ovoga slijedi da smo, zapravo, trodimenzijsku kutiju "rastavili" na tri jednodimenzijske, međusobno "okomite", kutije. Ta se matematička metoda, kojom funkciju triju varijabli prikazujemo kao umnožak triju nezavisnih funkcija, pri čemu je svaka funkcija zavisna od samo jedne nezavisne varijable različite od preostalih dviju varijabli, zove **medoda separacije varijabli**. Ta metoda ne "funkcionira" uvijek i u svakom slučaju, ali je uvijek pogodna makar samo kao metoda za dobivanje približnih rezultata. Stavit ćemo, dakle, da vrijede tri jednadžbe s odgovarajućim rubnim uvjetima i uvjetima normalizacije:

$$X''(x) + k_x^2 X(x) = 0\,,\; X(0) = 0\,,\; X(a) = 0\,,\; \int_0^a |X(x)|^2\, dx = 1 \tag{12}$$

$$Y''(y) + k_y^2 Y(y) = 0\,,\; Y(0) = 0\,,\; Y(b) = 0\,,\; \int_0^b |Y(y)|^2\, dy = 1 \tag{13}$$

$$Z''(z) + k_z^2 Z(z) = 0\,,\; Z(0) = 0\,,\; Z(c) = 0\,,\; \int_0^c |Z(z)|^2\, dz = 1 \tag{14}$$

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2 \tag{15}$$

Budući da o problemu čestice u jednodimenzijskoj neprobojnoj kutiji već sve znamo od prije, možemo odmah te rezultate primijeniti na jednadžbe (12)-(14), tako da za vlastite valne funkcije i energije dobivamo sljedeće jednakosti:

$$\Psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z) = \sqrt{\frac{2}{a}\frac{2}{b}\frac{2}{c}}\,\sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right)\sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \tag{16}$$

$$k_x = \frac{n_x \pi}{a}\;,\; k_y = \frac{n_y \pi}{b}\;,\; k_z = \frac{n_z \pi}{c}\;,\; n_x, n_y, n_z = 1, 2, .. \tag{17}$$

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2\right) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right). \tag{18}$$

Vidimo da vlastite funkcije i vlastite energije ovise o trima kvantnim brojevima n_x, n_y, nz. **Tri** kvantna broja odgovaraju trima stupnjevima slobode–svaki stupanj slobode "dobiva" svoj kvantni broj. To je općenita pojava u kvantnoj mehanici. Osnovno stanje, tj. stanje najniže energije, ima kvantne brojeve $n_x = n_y = n_z = 1$. Koje će kvantne brojeve imati prvo pobuđeno stanje ovisi o tome koliko energije pripada pojedinom stupnju slobode za jedan te isti kvantni broj. Budući da energija pojedinog stupnja slobode ovisi o duljini odgovarajuće stranice pravokutnika kao $(duljina\, stranice)^{-2}$, vidimo da će najmanje energije pripadati najduljoj stranici, tj. stranici c. Prema tome, prvo će pobuđeno stanje imati kvantne brojeve $n_x = n_y = 1$ i $n_z = 2$. Energija emitiranoga fotona jednaka je razlici energija prvoga pobuđenoga i osnovnoga stanja:

$$h\nu = E_{1,1,2} - E_{1,1,1} \Rightarrow \nu = \frac{E_{1,1,2} - E_{1,1,1}}{h} = \frac{3h}{8mc^2} = 7,58 \cdot 10^{14}\, Hz$$

8. **Izrazi *stanje* i *energijska razina* nisu istoznačnice u kvantnoj mehanici. Za česticu u kubičnoj kutiji promatrajmo raspon energija $E < 15\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$**
a) Koliko stanja imamo u tom rasponu energija?
b) Koliko energijskih razina imamo u tom rasponu?
Rješenje:
Kubična kutija, odnosno šuplja kocka, ima sve stranice jednake duljine $a = b = c$. Rabeći rješenje iz prethodnoga problema za energijski spektar dobivamo jednakost:

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

Moramo, dakle, naći sve trojke prirodnih brojeva n_x, n_y, n_z takve da vrijedi nejednakost:

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 < 15$$

Ako te trojke pišemo kao (n_x, n_y, n_z), onda imamo sljedeća rješenja:

$(1,1,1)$ 1. energijska razina, jedna valna funkcija–jedno stanje
$(1,1,2)\,,\ (1,2,1)\,,\ (2,1,1)$ 2. energijska razina, tri stanja
$(1,2,2)\,,\ (2,1,2)\,,\ (2,2,1)$ 3. energijska razina, tri stanja
$(1,1,3)\,,\ (1,3,1)\,,\ (3,1,1)$ 4. energijska razina, tri stanja
$(2,2,2)$ 5. energijska razina, jedno stanje
$(1,2,3)\,,\ (2,1,3)$
$(1,3,2)\,,\ (2,3,1)$ 6. energijska razina, šest stanja
$(3,1,2)\,,\ (3,2,1)$

Ukupno imamo šest energijskih razina s energijom $E < 15\frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2}$ i 17 (sedamnaest) stanja, tj. valnih funkcija. Jednoj vlastitoj energiji, tj. jednoj energijskoj razini, može, ali ne mora, pripadati više vlastitih stanja, odnosno valnih funkcija. Za takva stanja, koja imaju istu energiju ali različite valne funkcije, kažemo da su **degenerirana**. Jedno stanje može imati samo jednu energiju, ali jedna energija može imati više stanja. Degeneracija stanja najčešće ima uzrok u određenoj simetriji sustava. Kocka je vrlo simetrično tijelo.