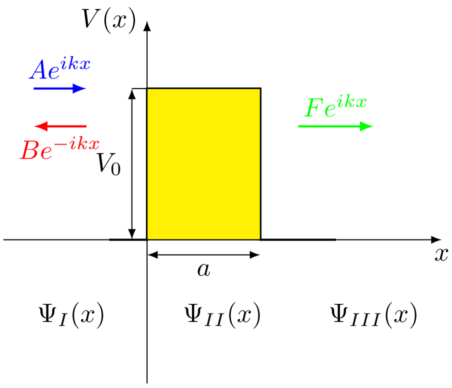
Četvrti seminar iz kvantne kemije s rješenjima

1. **Izvedite jednadžbe za koeficijente odbijanja i propusnosti čestice na potencijalnoj zaprjeci visine V_0 i širine a. Prikažite ovisnost koeficijenta propusnosti o energiji. Pri tome prikažite izraze u ovisnosti o varijabli $\epsilon = \frac{E}{V_0}$ i parametru $\xi = \sqrt{\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}}$.**
Rješenje:



Potencijalna energija $V(x)$, prikazana na slici, dijeli jednodimenzijski prostor na tri dijela, I, II i III. U područjima I i III potencijalna je energija jednaka 0, a u području II ima stalnu vrijednost $V_0 > 0$. U skladu s time i valnu funkciju dijelimo na tri dijela, $\Psi_I(x)$, $\Psi_{II}(x)$ i $\Psi_{III}(x)$. Stanja raspršenja su stanja s kontinuumom energije E, koju možemo bez smanjenja općenitosti smatrati pozitivnom, $E > 0$. Jasno, ako bi kontinuum energija E imao donju granicu E_{min}, onda bismo razmatrali slučaj $E > E_{min}$. Kontinuum energija odgovara delokaliziranim stanjima, tj. stanjima s valnom funkcijom koja se proteže po cijelom prostoru. U dijelu prostora I stacionarna Schorödingerova jednadžba ima oblik:

$$\Psi_I''(x) + k^2\Psi_I(x) = 0 \ , \ k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \tag{1}$$

U jednadžbi (1) energija E jednaka je kinetičkoj energiji čestice. Opće rješenje jednadžbe (1) jednako je

$$\Psi_I(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \tag{2}$$

Kvantnomehanička struja J_I, koja pripada stanju opisanom valnom funkcijom $\Psi_I(x)$, jednaka je:

$$J_I = \frac{\hbar}{2mi}\left(\Psi_I^*(x)\Psi_I'(x) - \Psi_I(x)\Psi_I^{*\prime}(x)\right) = \frac{\hbar k}{m}\left(|A|^2 - |B|^2\right) \tag{3}$$

U kvantnomehaničkoj struji (3) imamo razliku kvadrata amplituda A i B. Tu razliku možemo tumačiti kao razliku upadne struje $J_u = \frac{\hbar k}{m}|A|^2$ i odbijene (reflektirane) struje $J_r = \frac{\hbar k}{m}|B|^2$. Logično je onda definirati koeficijent refleksije $R = \frac{J_r}{J_u} = \frac{|B|^2}{|A|^2}$ kao stupanj odbijenosti upadnoga vala od potencijalne zaprjeke. To je omjer dvaju tokova, odbijenog i upadnog. U području II valna je funkcija $\Psi_{II}(x)$ rješenje stacionarne Schrödingerove jednadžbe:

$$\Psi''_{II}(x) + (k^2 - k_0^2)\Psi_{II}(x) = 0 \ , \ k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \ , \ k_0^2 = \frac{2mV_0}{\hbar^2} \tag{4}$$

Narav općega rješenja jednadžbe (4) ovisi o odnosu valnoga vektora k i valnoga vektora k_0, koji raste s visinom V_0 potencijalne zaprjeke. Pretpostavit ćemo da je energija $E < V_0$, tj. $k < k_0$, i uvest ćemo pokratu $\kappa = \sqrt{k_0^2 - k^2}$. U tome slučaju opće rješenje jednadžbe (4) ima oblik:

$$\Psi_{II}(x) = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} \tag{5}$$

Valna funkcija, opisana jednadžbom (5), nije oscilatorna, za razliku od valne funkcije (2), nego je linearni spoj eksponencijalno rastuće i eksponencijalno padajuće funkcije. Pripadajuća kvantnomehanička struja J_{II} jednaka je:

$$J_{II} = \frac{\hbar}{2mi}\left(\Psi^*_{II}(x)\Psi'_{II}(x) - \Psi_{II}(x)\Psi^{*\prime}_{II}(x)\right) = \frac{\hbar\kappa}{mi}\left(CD^* - C^*D\right) \tag{6}$$

Struju J_{II} očito ne možemo tumačiti na isti način kao i struju J_I, jednostavno zato što unutar područja II valna funkcija $\Psi_{II}(x)$ nije oscilatorna, pa nema valova. Naime, za funkcije $e^{\pm\kappa x}$ ne možemo reći da opisuju val. No, ono što sigurno možemo tvrditi je da vrijedi jednadžba kontinuiteta $J_I = J_{II}$. U području III za valnu funkciju $\Psi_{III}(x)$ vrijedi ista valna jednadžba (1) kao i za valnu funkciju $\Psi_I(x)$. U skladu s predodžbom valne funkcije $\Psi_I(x)$, koja predočuje upadni i odbijeni val, za valnu ćemo funkciju $\Psi_{III}(x)$ smatrati da predočuje samo dio upadnoga vala koji je prošao kroz potencijalnu zaprjeku. To znači da nema upadnoga vala koji bi prema potencijalnoj zaprjeci išao s desna na lijevo. Dakle, valna funkcija $\Psi_{III}(x)$ ima oblik:

$$\Psi_{III}(x) = Fe^{ikx} \tag{7}$$

Struja J_{III} jednaka je:

$$J_{III} = \frac{\hbar k}{m}\left|F\right|^2 \equiv J_t \tag{8}$$

Očito je da struja J_{III} opisuje propušteni (transmitirani) tok. Koeficijent propusnosti (transmisije) T definiramo kao omjer propuštenoga i upadnoga toka, $T = \frac{J_t}{J_u} = \frac{|F|^2}{|A|^2}$. Jednadžba kontinuiteta kaže da mora vrijediti $J_u - J_r = J_t$, što znači da za koeficijente odbijanja R i propusnosti T mora vrijediti jednostavan odnos:

$$R + T = 1 \tag{9}$$

Koeficijente R i T moramo izračunati s pomoću amplituda B i F. Te ćemo amplitude izračunati iz uvjeta neprekidnosti valne funkcije i njezine prve derivacije. To znači da se funkcije $\Psi_I(x)$ i $\Psi_{II}(x)$ moraju glatko spojiti u točci $x = 0$, odnosno da se funkcije $\Psi_{II}(x)$ i $\Psi_{III}(x)$ moraju glatko spojiti u točci $x = a$. Ti nam uvjeti daju sljedeći sustav jednadžbi:

$$\Psi_I(0) = \Psi_{II}(0) \Rightarrow A + B = C + D \tag{10}$$
$$\Psi'_I(0) = \Psi'_{II}(0) \Rightarrow ik(A - B) = \kappa(C - D) \tag{11}$$
$$\Psi_{II}(a) = \Psi_{III}(a) \Rightarrow Ce^{\kappa a} + De^{-\kappa a} = Fe^{ika} \tag{12}$$
$$\Psi'_{II}(a) = \Psi'_{III}(a) \Rightarrow \kappa\left(Ce^{\kappa a} - De^{-\kappa a}\right) = ikFe^{ika} \tag{13}$$

Rješavanjem sustava jednadžbi (10)-(13), za amplitudu propusnosti F dobivamo jednakost:

$$F = e^{-ika}\left[\cosh(\kappa a) + i\frac{\kappa^2 - k^2}{2k\kappa}\sinh(\kappa a)\right]^{-1} A \text{ za } k \le k_0 \tag{14}$$

Uporabom jednakosti $\cosh^2(x) = 1 + \sinh^2(x)$ i $(\kappa^2 - k^2)^2 + 4\kappa^2 k^2 = = (\kappa^2 + k^2)^2 = k_0^4$, za koeficijent propusnosti dobivamo jednakost:

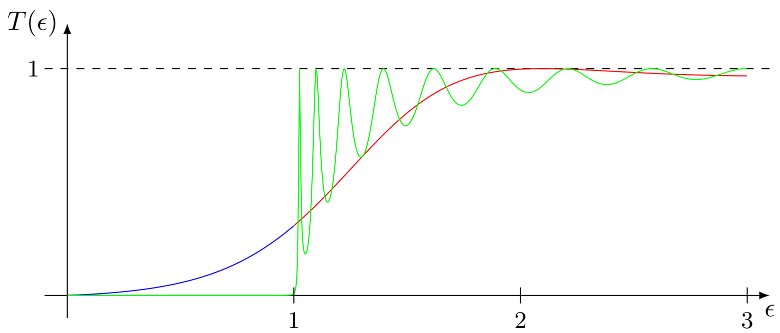
$$T = \left|\frac{F}{A}\right|^2 = \frac{1}{1 + \left(\frac{k_0^2}{2\kappa k}\right)^2 \sinh^2(\kappa a)} \text{ za } k \le k_0 \tag{15}$$

S pomoću bezdimenzijske energije $\epsilon = \frac{E}{V_0}$ (tj. kinetičke energije mjerene u odnosu na visinu zaprjeke) i bezdimenzijskoga parametra $\xi = \frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}$ dobivamo jednakosti:

$$\kappa a = \xi\sqrt{1-\epsilon}\ ,\ 2(ka)(\kappa a) = 2\xi^2\sqrt{\epsilon(1-\epsilon)}\ ,\ k_0^2a^2 = \xi^2 \tag{16}$$

tako da koeficijent propusnosti (15) ima oblik:

$$T(\epsilon) = \frac{1}{1 + \frac{1}{4\epsilon(1-\epsilon)}\sinh^2\left(\xi\sqrt{1-\epsilon}\right)} \text{ za } \epsilon \le 1 \tag{17}$$



Kada je upadna energija E viša od visine zaprjeke V_0, tj. kada je $k^2 - k_0^2 > 0$, tada u je području II funkcija $\Psi_{II}(x)$ oscilatorna. Uvjeti glatkoga spajanja ("šivanja") funkcije u točkama $x = 0$ i $x = a$ ostaju nepromijenjeni. U jednadžbama (10)-(13) veličina κ postaje imaginarna tj. $\kappa = iK = i\sqrt{k^2 - k_0^2}$. Hiperbolne funkcije imaginarnoga argumenta postaju trigonometrijske funkcije realnoga argumenta: $\cosh(\kappa a) = \cos(Ka)$

i $\sinh(\kappa a) = i\sin(Ka)$. Uz te preinake amplituda F, dana jednadžbom (14), sada dobiva oblik:

$$F = e^{-ika}\left[\cos(Ka) - i\frac{K^2+k^2}{2kK}\sin(Ka)\right]^{-1} A \text{ za } k \geq k_0 \qquad (18)$$

Koeficijent propusnosti T sada ima oblik:

$$T(\epsilon) = \frac{1}{1 + \frac{1}{4\epsilon(\epsilon-1)}\sin^2\left(\xi\sqrt{\epsilon-1}\right)} \text{ za } \epsilon \geq 1 \qquad (19)$$

Funkcija $T(\epsilon)$, određena jednadžbom (17) za $\epsilon \leq 1$ i jednadžbom (19) za $\epsilon \geq 1$, prikazana je na slici u dvjema bojama; plavom za $\epsilon \leq 1$ i crvenom za $\epsilon \geq 1$. Vrijednost parametra $\xi = \sqrt{\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}}$ je $\xi = 3$. Taj parametar očito na određen način opisuje jakost potencijalne zaprjeke. Sve potencijalne zaprjeke, za koje je umnožak V_0a^2 jedan te isti, imaju isti parametar ξ. Ako je $\xi \gg 1$ tada koeficijent propusnosti za energije $\epsilon \gtrsim 1$ (tj. $E > V_0$) ima izražene minimume. Na slici je zelenom bojom prikazana ovisnost koeficijenta propusnosti o energiji za vrijednost parametra $\xi = 20$. Po klasičnom bi shvaćanju čestica s tom energijom trebala uvijek proći preko zaprjeke, a nezamislivo je da bi se većina čestica odbila od zaprjeke. No, to je samo još jedno od "čudesa" kvantne mehanike.

2. **Izračunajte električnu struju koju "proizvodi" elektron u stanju zadanom valnom funkcijom**

$$\Psi(x) = Ne^{-\frac{x^2}{2\sigma^2}+ikx}$$

gdje je $\sigma = 0,1\,nm$ i $k = 6\cdot 10^{10}\,m^{-1}$. Izračunajte prosječnu brzinu elektrona u tom stanju, kao i brzinu koju bismo dobili iz struje na način $v = \frac{J}{\rho}$.

Rješenje:

Struju $J(x)$ izračunat ćemo kao umnožak naboja elektrona, $-e$, i kvantnomehaničke struje $J(x)$:

$$\begin{aligned} J(x) &= \frac{\hbar}{2mi}\left(\Psi^*(x)\frac{d}{dx}\Psi(x) - \Psi(x)\frac{d}{dx}\Psi^*(x)\right) = \\ &= \frac{\hbar}{2mi}N^2e^{-\frac{x^2}{\sigma^2}}\left[-\frac{x}{\sigma^2} + ik - \left(-\frac{x}{\sigma^2} - ik\right)\right] = \\ &= \frac{\hbar k}{m}N^2e^{-\frac{x^2}{\sigma^2}} = \frac{\hbar k}{m}\rho(x) \end{aligned} \qquad (20)$$

Mjerna jedinica kvantnomehaničke struje ovisi o dimenziji prostora. U tri dimenzije mjerna jedinica od $J(\vec{r})$ bila bi $s^{-1}m^{-2}$, ali u jednoj prostornoj dimenziji mjerna je jedinica od $J(x)$ jednaka s^{-1}. Prema tome će nam umnožak naboja i kvantnomehaničke struje dati jakost struje $I(x) = -eJ(x) = \frac{-e\hbar k}{m}\rho(x)$. Umnožak naboja i gustoće tumačimo kao gustoću naboja, a omjer $\frac{\hbar k}{m} = v = 6,95\cdot 10^6\,ms^{-1}$ očito odgovara brzini toga naboja. Gustoća vjerojatnosti mora biti normirana na 1, što znači da mora vrijediti:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x)dx = 1 \Rightarrow N^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{x^2}{\sigma^2}} dx = 1 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{\sigma\sqrt{\pi}}} \tag{21}$$

Gustoća vjerojatnosti jednaka je

$$\rho(x) = \frac{1}{\sqrt{\sigma\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{x^2}{\sigma^2}} \tag{22}$$

Očito je da gustoća vjerojatnosti ima najveću vrijednost za $x = 0$. Ta vrijednost iznosi $\rho(0) = \frac{1}{\sqrt{\sigma\sqrt{\pi}}} = 7,5 \cdot 10^4\, m^{-1}$. Po iznosu najveća će jakost struje biti $I_{max} = ev\rho(0) = 8,35 \cdot 10^{-8}\, A$. S pomoću valne funkcije možemo izračunati prosječnu vrijednost $\langle p \rangle$ operatora količine gibanja $p = -i\hbar \frac{d}{dx}$:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right) \Psi(x)dx = -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) \left(-\frac{x}{\sigma^2} + ik\right) dx =$$

$$= \hbar k \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x)dx = \hbar k \tag{23}$$

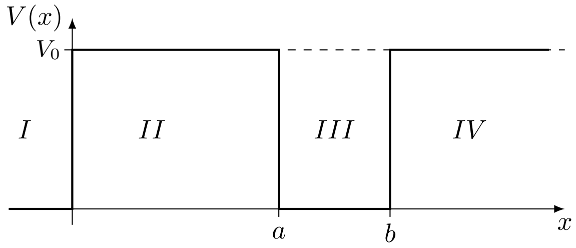
Prosječnu brzinu v računamo kao omjer prosječne količine gibanja i mase: $v = \frac{\langle p \rangle}{m} = \frac{\hbar k}{m}$. Vidimo da je ta brzina ista kao i omjer $\frac{J(x)}{\rho(x)}$.

3. **Elektron se giba u potencijalnom polju oblika:**

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \textbf{ako } x \leq 0 \\ V_0 > 0 & \textbf{ako } 0 \leq x \leq a \\ 0 & \textbf{ako } a < x \leq b \\ V_0 & \textbf{ako } x > b \end{cases}$$

Skicirajte tu potencijalnu energiju u ovisnosti o x. Postavite jednadžbe neprekidnosti za valnu funkciju elektrona u stacionarnome stanju. Što očekujete za koeficijent propusnosti elektrona energije $E < V_0$?

Rješenje:



Potencijalna je energija prikazana na slici. Ona dijeli prostor na četiri dijela, I, II, III i IV. Prema tome će se i valna funkcija sastojati od četiri dijela:

$$\Psi(x) = \begin{cases} \Psi_I(x) & \text{ako } x \leq 0 \\ \Psi_{II}(x) & \text{ako } 0 \leq x \leq a \\ \Psi_{III}(x) & \text{ako } a < x \leq b \\ \Psi_{IV}(x) & \text{ako } x > b \end{cases}$$

Ako upadni val dolazi s lijeva i ima energiju $E < V_0$, onda će valna funkcija $\Psi_{IV}(x)$, zbog uvjeta normalizabilnosti, morati imati oblik $\Psi_{IV}(x) = He^{-\kappa x}$, gdje je H amplituda, a $\kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0-E)}{\hbar^2}}$. Struja J_{IV} za tu valnu funkciju iščezava, tj. $J_{IV} = 0$. Po jednadžbi kontinuiteta morat će iščezavati i struja J_I, koja je jednaka razlici upadne i odbijene struje. To znači da će odbijena struja biti jednaka upadnoj struji, tj. koeficijent refleksije bit će jednak 1 za sve upadne energije $E < V_0$. Valnu funkciju moramo glatko spojiti u točkama $x = 0$, $x = a$ i $x = b$. Svako glatko spajanje daje nam dvije jednadžbe, pa ćemo imati ukupno šest jednadžbi.