5. predavanje

Vladimir Dananić

31. listopada 2011.

Sadržaj

Vezana stanja

U klasičnoj mehanici vezano stanje opisuje gibanje čestice u ograničenom dijelu prostora. Naprimjer, planet Zemlja giba se oko Sunca tako da njezina udaljenost od Sunca ostaje u određenim granicama. Isto vrijedi i za ostale planete Sunčeva sustava, ali možda ne vrijedi za neke komete, asteroide i slična svemirska tijela koja jednom dođu u blizinu Sunca i onda se od njega udalje. Prostorno ograničenu stazu čestice u klasičnoj mehanici definiramo u odnosu na određeni koordinatni sustav. U spomenutom primjeru Sunčeva sustava uzimamo koordinatni sustav u čijem se središtu mase nalazi Sunce. No, vezano stanje Zemlje u tom sustavu ne znači nuždno da je i cijeli Sunčev sustav u vezanom stanju. Kao cjelina sustav se može gibati kao slobodna čestica. Tako je i elektron u vezanom stanju s atomskom jezgrom premda se cijeli sustav, naime atom, može gibati kao slobodna, tj. nevezana čestica. Dakle, kada govorimo o vezanom stanju onda pri tome mislimo na ograničenost određenih relativnih, unutarnjih, koordinata sustava. U kvantnoj je mehanici ta ograničenost istovjetna s lokalizacijom valne funkcije u ovisnosti o unutarnjim prostornim koordinatama.

Vezana stanja

Budući da valna funkcija ovisi o energiji čestice, lokalizacija valne funkcije uglavnom znači da je energija čestice diskretna veličina, tj. nije kontinuirana kao što je to slučaj s energijom slobodne čestice. Kažemo da je spektar energije čestice u vezanom stanju diskretan. No, postoje i slučajevi "između" potpuno diskretnoga i potpuno kontinuiranoga spektra energija, a to su vrpčasti spektri. Energija je čestice u jednoj vrpci (kvazi) kontinuirana, ali su same vrpce diskretne, tj. prebrojive. Takav se spektar energija pojavljuje za česticu u polju periodičke potencijalne energije. Tipičan primjer za to su elektroni u kristalu metala. Neki elektroni gibaju se po cijelom kristalu, pa je njihov spektar energija vrpčast–neki su elektroni "slobodni" u smislu da "pripadaju" cijelom (makroskopskom) kristalu, a ostali su elektroni vezani za pojedinačne atome u kristalu. Dakle, vezano stanje povezujemo s dva ključna pojma–lokalizacijom valne funkcije po relevantnim prostornim koordinatama i diskretnost energijskoga spektra povezanoga s tom lokalizacijom valne funkcije.

Potencijalna jama

Beskonačno duboka potencijalna jama, za koju smo na početku izračunali energijski spektar i pripadajuće valne funkcije čestice, najjednostavniji je primjer vezanoga stanja. Međutim, taj je primjer zbog svoje jednostavnosti i najmanje usporediv sa stvarnošću. Zato ćemo sada proučiti gibanje čestice u potencijalnoj energiji koja ima neku konačnu najnižu vrijednost. Bavit ćemo se Schrödingerovom jednadžbom u jednoj prostornoj dimenziji s potencijalnom energijom oblika:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{ako } |x| > \frac{a}{2} \\ -V_0 < 0 & \text{ako } |x| \leq \frac{a}{2} \end{cases} \tag{1}$$

U skladu s potencijalnom energijom (1), valnu funkciju čestice prikazat ćemo u sljedećem obliku:

$$\Psi(x) = \begin{cases} \Psi_I(x) & \text{ako } x \leq -\frac{a}{2} \\ \Psi_{II}(x) & \text{ako } |x| \leq \frac{a}{2} \\ \Psi_{III}(x) & \text{ako } x \geq +\frac{a}{2} \end{cases} \tag{2}$$

Potencijalna jama

Vezana stanja u polju potencijalne energije (1) mogu imati samo energiju $-V_0 \leq E \leq 0$. Zato ćemo u Schrödingerovu jednadžbu za stacionarna stanja uvrstiti $E = -|E|$, tako da za valnu funkciju (2) imamo sljedeće jednadžbe:

$$
\begin{aligned}
\Psi_I''(x) - \kappa^2 \Psi_I(x) = 0 \ , \ \kappa = \sqrt{\frac{2m\,|E|}{\hbar^2}} \\
\Psi_{III}''(x) - \kappa^2 \Psi_{III}(x) = 0 \ , \ \kappa = \sqrt{\frac{2m\,|E|}{\hbar^2}} \\
\Psi_{II}''(x) + k^2 \Psi_{II}(x) = 0 \ , \ k = \sqrt{\frac{2m\,(V_0 - |E|)}{\hbar^2}}
\end{aligned}
\tag{3}
$$

Budući da funkcije $\Psi_I(x)$ i $\Psi_{III}(x)$ opisuju valnu funkciju čestice izvan jame, one moraju biti normalizabilne da bi cijela valna funkcija bila lokalizirana, odnosno da bi opisivala vezano stanje. Funkcija $\Psi_{II}(x)$ opisuje česticu unutar jame. Ona je oscilatorna na konačnom prostornom odsječku, pa je prema tomu i normalizabilna.

Potencijalna jama

Uzevši u obzir uvjet normalizabilnosti valne funkcije vezanoga stanja, funkcije $\Psi_I(x)$, $\Psi_{II}(x)$ i $\Psi_{II}(x)$ moraju imati sljedeći oblik:

$$
\begin{aligned}
\Psi_I(x) &= Ae^{\kappa x} \\
\Psi_{II}(x) &= Be^{ikx} + Ce^{-ikx} \\
\Psi_{III}(x) &= De^{-\kappa x}
\end{aligned}
\tag{4}
$$

Funkcije (4) i njihove prve derivacije moramo "sašiti" u točkama $x = \pm\frac{a}{2}$. Ti uvjeti neprekidnosti daju nam sljedeći sustav jednadžbi:

$$
\begin{aligned}
Ae^{-\frac{\kappa a}{2}} &= Be^{-i\frac{ka}{2}} + Ce^{i\frac{ka}{2}} \\
\kappa Ae^{-\frac{\kappa a}{2}} &= ik\left(Be^{-i\frac{ka}{2}} - Ce^{i\frac{ka}{2}}\right) \\
De^{-\frac{\kappa a}{2}} &= Be^{i\frac{ka}{2}} + Ce^{-i\frac{ka}{2}} \\
-\kappa De^{-\frac{\kappa a}{2}} &= ik\left(Be^{i\frac{ka}{2}} - Ce^{-i\frac{ka}{2}}\right)
\end{aligned}
\tag{5}
$$

Potencijalna jama

Sustav jednadžbi (5) homogen je sustav, što znači da ima trivijalno rješenje $A = B = C = D = 0$. No, takvo nas rješenje ne zanima jer ne opisuje valnu funkciju koja bi barem u nekoj točci bila različita od 0. Da bi sustav (5) imao netrivijalno rješenje, moraju energija E, odnosno veličine k i κ, zadovoljavati određenu jednadžbu. Jednostavnim postupkom rješavanja dobijemo sljedeći odnos:

$$2k\kappa\cos(ka) + \left(\kappa^2 - k^2\right)\sin(ka) = 0 \tag{6}$$

Jednadžba (6) daje moguće vrijednosti energije E. U obliku kakvom je napisana, ta jednadžba nije razvidna. Moramo ju nekako pojednostavniti. Uvedimo parametar jakosti potencijala $\xi = \sqrt{\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}}$. Tada vrijedi $k^2a^2 + \kappa^2a^2 = \xi^2$. Ova nas jednakost navodi na parametrizaciju veličina ka i κa s pomoću određenoga kuta θ koji poprima vrijednosti samo u prvom kvadrantu. Stavimo $ka = \xi\sin\theta$ i $\kappa a = \xi\cos\theta$. Tada jednadžba (6) dobiva sljedeći oblik:

$$\sin\left(2\theta + \xi\sin\theta\right) = 0 \tag{7}$$

Potencijalna jama

Jednadžba (7) vrlo je jednostavna i određuje dopustive vrijednosti parametra θ. Njezino je rješenje:

$$2\theta_n + \xi \sin\theta_n = n\pi \ , \ n = 1, 2, 3, ... \tag{8}$$

Mogućnost $\theta = 0$ za $n = 0$ nije nam zanimljiva zato što odgovara trivijalnomu rješenju. No, ni jednadžbu (8) ne možemo riješiti u zatvorenom obliku s pomoću elementarnih matematičkih funkcija. Međutim, energija E sada ima sljedeći oblik:

$$E_n = -V_0 + \frac{\hbar^2}{2ma^2}\left(n\pi - 2\theta_n\right)^2 \tag{9}$$

Energijski spektar (9) očito možemo tumačiti kao inačicu energijskog spektra beskonačno duboke potencijalne jame. Naime, E_n se sastoji od "dna" jame $-V_0$ s pribrojenim pozitivnim dijelom koji možemo tumačiti kao preinačeni spektar beskonačno duboke jame $E_n^{\infty} = \frac{\hbar^2\pi^2 n^2}{2ma^2}$. Zaista, ako je parametar ξ jako velik, tada su približna rješenja jednadžbe (8) jednaka:

Potencijalna jama

$$\theta_n \approx \frac{n\pi}{\xi + 2} \; , \; \xi \gg n\pi \tag{10}$$

Općenito možemo reći da jednadžba (8) ima samo konačno mnogo rješenja za $0 < \theta_n < \frac{\pi}{2}$. Tako postoji samo jedno rješenje, tj. samo jedno vezano stanje za $\xi \leq \pi$, dva vezana stanja za $\xi \leq 2\pi$ itd. Amplitude A, B, C, D, kao rješenje sustava jednadžbi (5) jednake su:

$$\begin{aligned} A_n &= e^{\frac{\xi \cos\theta_n}{2}} \left(e^{-i\frac{\xi \sin\theta_n}{2}} + (-1)^{n+1} e^{i\frac{\xi \sin\theta_n}{2}} \right) B_n \\ C_n &= (-1)^{n+1} B_n \\ D_n &= e^{\frac{\xi \cos\theta_n}{2}} \left(e^{i\frac{\xi \sin\theta_n}{2}} + (-1)^{n+1} e^{-i\frac{\xi \sin\theta_n}{2}} \right) B_n \end{aligned} \tag{11}$$

Preostala se amplituda, naime B_n, određuje iz uvjeta normalizacije valne funkcije. Iz rješenja (11) vidimo de je osnovno stanje $n = 1$ simetrično, tj. valna je funkcija $\Psi(x)$ parna funkcija. Ta činjenica odražava parnost potencijalne energije $V(-x) = V(x)$.

Specijalne funkcije

Opće rješenje stacionarne Schrödingerove jednadžbe u polju potencijalne energije $V(x)$:

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - V(x)\right)\Psi = 0 \qquad (12)$$

nije moguće izraziti s pomoću elementarnih matematičkih funkcija za bilo koji $V(x)$ koji se glatko mijenja, tj. koji nije po dijelovima konstantan. Ta je nemogućnost posljedica činjenice što je jednadžba (12) diferencijalna jednadžba drugog reda i što općenito integral elementarne funkcije ne mora biti opet elementarna funkcija. No, kako je jednadžba (12), tj. njezin matematički oblik, bila vrlo česta i u klasičnoj fizici, u 19. i 20. stoljeću razvijena je teorija ne-elementarnih matematičkih funkcija, tzv. specijalnih funkcija. Specijalne funkcije rješenja su jednadžbe (12) za neke posebne (specijalne) oblike funkcija $V(x)$. Svojstva specijalnih funkcija dobro su opisana, upravo kao i svojstva elementarnih funkcija, tako da se matematičkim preobrazbama i mnoge druge jednadžbe oblika (12) mogu privesti na oblik jednadžbe za specijalne funkcije.

Specijalne funkcije

Što podrazumijevamo pod pojmom "matematičke preobrazbe"? Mislimo na postupak određene supstitucije nezavisne varijable x i zavisne varijable, tj. funkcije $\Psi(x)$ s nekom novom nezavisnom varijablom $z(x)$ i zavisnom varijablom $y(z)$ koja nam jednadžbu oblika (12) prevodi u jednadžbu za funkciju $y(z)$ takvu da njezina rješenja možemo izraziti s pomoću poznatih matematičkih funkcija, elementarnih ili specijalnih. Naprimjer, svaku linearnu homogenu diferencijalnu jednadžbu drugog reda oblika:

$$y''(x) + p(x)y'(x) + q(x)y(x) = 0 \tag{13}$$

možemo preobrazbom

$$y(x) = e^{-\frac{1}{2}\int_{x_0}^{x} p(x')dx'} w(x) \tag{14}$$

svesti na sljedeću jednadžbu:

$$w''(x) + \left(q(x) - \frac{1}{4}p^2(x) - \frac{1}{2}p'(x)\right) w(x) = 0 \tag{15}$$

Jednadžba (15) istoga je oblika kao i Schrödingerova jednadžba (12).

Specijalne funkcije

Pogledajmo kvalitativno ponašanje rješenja jednadžbe:

$$\Psi'' + Q(x)\Psi = 0 \tag{16}$$

U područjima varijable x gdje je $Q(x) > 0$ rješenja će jednadžbe (16) biti oscilatorna, a u području gdje je $Q(x) < 0$ rješenja će biti eksponencijalno rastuća ili padajuća. Kada kažemo "eksponencijalno" onda time mislimo na eksponencijalnu funkciju čiji argument nije sam x nego neka rastuća ili padajuća funkcija varijable x. Ovakvo kvalitativno razmatranje nam, naravno, ne daje i pravo rješenje jednadžbe. Što se tiče prihvatljivosti ili neprihvatljivosti određenoga rješenja Schrödingerove jednadžbe (12) to određujemo zahtjevom normalizabilnosti valne funkcije, odnosno njezinim rubnim uvjetima. Upravo ti uvjeti daju kvantizaciju energije. Dakle, sva rješenja jednadžbe (12), ili (16), koja ne zadovoljavaju određene rubne uvjete, odnosno uvjet normalizabilnosti, nisu prihvatljiva.

Specijalne funkcije

Matematički gledano, rješenja jednadžbe (12) postoje za bilo koju vrijednost energije E. Naime, svaka linearna diferencijalna jednadžba drugog reda ima dva, i samo dva, linearno nezavisna rješenja. Ta dva linearno nezavisna rješenja možemo na beskonačno mnogo različitih načina dobiti numeričkim integriranjem. Naprimjer, prvo rješenje $\Psi_1(x)$ dobijemo tako da uzmemo početne uvjete $\Psi_1(0) = 1\,,\ \Psi_1'(0) = 0$, a drugo rješenje $\Psi_2(x)$, linearno nezavisno od $\Psi_1(x)$, dobijemo tako da uzmemo početne uvjete $\Psi_2(0) = 0\,,\ \Psi_2'(0) = 1$. Opće rješenje jednadžbe (12) onda možemo napisati u obliku $\Psi(x) = c_1\Psi_1(x) + c_2\Psi_2(x)$. Koeficijente c_1 i c_2 odabiremo tako da budu zadovoljeni rubni uvjeti. No, rubni se uvjeti često izražavaju kao homogeni sustav od dviju linearnih jednadžbi s dvjema nepoznanicama, naime c_1 i c_2. Da bi takav sustav imao netrivijalno rješenje, kad je barem jedan koeficijent c različit od 0, mora parametar same jednadžbe, naime energija E, imati samo određene vrijednosti. Tako smo ukratko opisali matematički postupak kojim u općem slučaju dobivamo i vlastite funkcije i vlastite energije.

Airyjeve funkcije

Najjednostavnija ovisnost funkcije $Q(x)$ u jednadžbi (16) osim, naravno, $Q(x) = konst.$, linearna je funkcija $Q(x) = a + bx$, gdje su a i b nekakve konstante. Tako dobijemo jednadžbu:

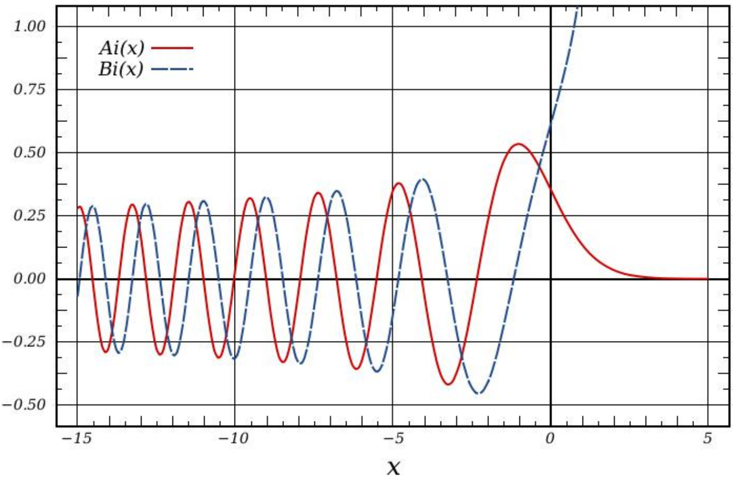
$$\Psi'' + (a + bx)\Psi = 0 \tag{17}$$

Zamjenom varijabli $z = -b^{-2/3}(a + bx)$ i $\Psi(x) = y(z)$, jednadžbu (17) prevodimo u oblik:

$$y'' - zy = 0 \tag{18}$$

Jednadžba je (18) poznata kao Airyjeva jednadžba. Rješenja te jednadžbe oscilatorna su za $z \leq 0$ i eksponencijalno rastuća ili padajuća za $z > 0$. Upravo po ponašanju rješenja za $z \gg 0$ definirane su dvije funkcije, kao dva linearno nezavisna rješenja jednadžbe (18). Prvo rješenje, koje označavamo kao $Ai(z)$, eksponencijalno trne za $z \gg 0$, preciznije, trne kao $\frac{e^{-\frac{2}{3}z^{3/2}}}{z^{1/4}}$, a drugo rješenje, koje označavamo kao $Bi(z)$ “eksplodira” za $z \gg 0$ kao $\frac{e^{+\frac{2}{3}z^{3/2}}}{z^{1/4}}$

Airyjeve funkcije



Airyjeve funkcije

Oscilatornost Airyjevih funkcija za $z \ll 0$ može se opisati približnim izrazima:

$$Ai(-z) \sim \frac{\sin\left(\frac{2}{3}z^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{\pi}z^{1/4}}\ ,\ Bi(-z) \sim \frac{\cos\left(\frac{2}{3}z^{3/2} + \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{\pi}z^{1/4}} \tag{19}$$

Iz ovih približnih izraza za Airyjeve funkcije možemo zaključiti gdje se otprilike nalaze njihove nul-točke. Egzaktne nul-točke možemo naći samo numeričkim metodama. Napravimo jedan primjer—čestica u homogenom gravitacijskom polju. Njezina potencijalna energija jednaka je $V(x) = mgx$, gdje je g jakost gravitacijskoga polja, a x je visina iznad neprobojnog tla. Dakle, $V(x) = \infty$ za $x \leq 0$. Schrödingerova jednadžba je:

$$\Psi'' + \frac{2m}{\hbar^2}\left(E - mgx\right)\Psi = 0 \tag{20}$$

Supstitucijom $z = -\sqrt[3]{\frac{2}{mg^2\hbar^2}}\left(E - mgx\right)$ dobivamo jednadžbu:

$$\Psi''(z) - z\Psi(z) = 0 \tag{21}$$

Airyjeve funkcije–čestica u homogenom gravitacijskom polju

Budući da valna funkcija $\Psi(z)$ mora biti ograničena za $x > 0$, to znači da ćemo od rješenja jednadžbe (21) odabrati samo $Ai(z)$. Dakle, $\Psi(x) = A \cdot Ai\left(-\sqrt[3]{\frac{2}{mg^2\hbar^2}}(E - mgx)\right)$. Rubni uvjet za valnu funkciju je $\Psi(x = 0) = 0$, tj. $Ai\left(-\sqrt[3]{\frac{2}{mg^2\hbar^2}}E\right) = 0$. Ako s λ_n označino n-tu nultočku funkcije $Ai(x)$, onda nam ovaj uvjet daje energijski spektar $E_n = -\sqrt[3]{\frac{mg^2\hbar^2}{2}}\lambda_n$.

Zadatci

1. Izvedite jednadžbu za energijski spektar vezanoga stanja čestice u polju potencijalne energije

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & \text{za } x < 0 \\ -V_0 & \text{za } x \leq a \\ 0 & \text{za } x > a \end{cases}$$

Pretpostavimo da predočena potencijalna energija opisuje međudjelovanje dviju vodikovih molekula. Kolika mora biti najmanja širina potencijalne jame da bi molekule mogle tvoriti vezano stanje ako je dubina potencijalne jame $V_0 = 0,02\,eV$?

Zadatci

2. Izvedite jednadžbu za energijski spektar vezanoga stanja čestice u polju potencijalne energije

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{za } x < -\frac{a}{2} \\ -2\frac{V_0}{a}\left(x + \frac{a}{2}\right) & \text{za } -\frac{a}{2} \leq x \leq 0 \\ -2\frac{V_0}{a}\left(-x + \frac{a}{2}\right) & \text{za } 0 \leq x \leq \frac{a}{2} \\ 0 & \text{za } x > \frac{a}{2} \end{cases}$$

3. Prevedite diferencijalnu jednadžbu $y'' + \frac{a}{x}y' + by = 0$ u oblik stacionarne Schrödingerove jednadžbe.