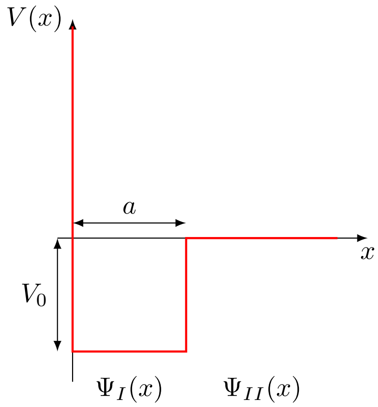
Peti seminar iz kvantne kemije s rješenjima

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

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

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 $V_0 = 0{,}02\, eV$?

Rješenje:



Valnu ćemo funkciju $\Psi(x)$ podijeliti na dva dijela, $\Psi_I(x)$ i $\Psi_{II}(x)$, u skladu s opisom potencijalne energije prikazane na slici. Za vezana je stanja energija niža od 0 i viša od $-V_0$, tj. $-V_0 \leq E \leq 0$. Zato ćemo energiju E pisati kao $E = -|E|$. U području I stacionarna Schrödingerova jednadžba ima oblik:

$$\Psi_I'' + k^2 \Psi_I = 0 \tag{1}$$

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - |E|) > 0$$

Budući da mora vrijediti rubni uvjet $\Psi_I(0) = 0$, za rješenje jednadžbe (1) uzimamo funkciju $\Psi_I(x) = A \sin(kx)$. U području II Schrödingerova jednadžba ima oblik:

$$\Psi_{II}'' - \kappa^2 \Psi_{II} = 0 \ , \ \kappa^2 = \frac{2m\,|E|}{\hbar^2} \tag{2}$$

Budući da valna funkcija mora biti normalizabilna, rješenje jednadžbe (2) ne smije sadržavati eksponencijalno rastući dio $e^{\kappa x}$, tako da ćemo uzeti rješenje $\Psi_{II}(x) = Be^{-\kappa x}$. Sada još moramo funkcije $\Psi_I(x)$ i $\Psi_{II}(x)$ glatko spojiti u točci $x = a$. To nam daje sljedeći sustav jednadžbi:

$$\begin{aligned} A \sin(ka) &= Be^{-\kappa a} \\ kA \cos(ka) &= -\kappa Be^{-\kappa a} \end{aligned} \tag{3}$$

Dijeljenjem dviju jednadžbi u sustavu (3) dobivamo sljedeću jednadžbu:

$$\kappa \sin(ka) + k \cos(ka) = 0 \tag{4}$$

U jednadžbi je (4) energija E jedina varijabla–energija je korijen, ili nul-točka, određene funkcije zadane jednadžbom (4). U ovisnosti o parametrima što određuju potencijalnu energiju, dubini jame V_0 i njezinoj širini a, korijen jednadžbe (4) ne znamo izraziti s pomoću elementarnih matematičkih funkcija, ali možemo tu jednadžbu prikladnije parametrizirati tako da ju svedemo na što jednostavniji oblik. U tu svrhu primijetimo da veličina κ mora biti pozitivna i veća od 0, i da se valni vektor k može, bez smanjenja općenitosti, smatrati pozitivnim. Naime, jednadžba (4) ostaje nepromijenjenom ako stavimo zamjenu $k \to -k$. Također možemo vidjeti da vrijedi jednakost $(ka)^2 + (\kappa a)^2 = \frac{2mV_0a^2}{\hbar^2} \equiv \xi^2$, gdje je ξ parametar jakosti potencijalne jame. Ta nam jednakost i pozitivnost veličina veličina k i κ omogućuju parametrizaciju k i κ s pomoću kuta $0 < \theta < \frac{\pi}{2}$ na način:

$$ka = \xi \sin(\theta)\ ,\ \ \kappa a = \xi \cos(\theta) \tag{5}$$

S tom parametrizacijom jednadžba (4) dobiva razvidniji oblik:

$$\sin\left(\theta + \xi \sin(\theta)\right) = 0 \tag{6}$$

Formalno rješenje $k = 0$ jednadžbe (4) predočuje trivijalno rješenje $\Psi(x) = 0$ Schrödingerove jednažbe, pa ga zato ne ćemo uzimati u obzir. Zato je i stavljeno da vrijedi $\theta > 0$. No, rješenja jednadžbe (6) možemo napisati u obliku:

$$\theta_n + \xi \sin(\theta_n) = n\pi\ ,\ \ n = 1, 2, ... \tag{7}$$

Jednadžba (7) predstavlja kvantizaciju energije E:

$$\begin{aligned} E_n = -\left|E_n\right| &= -V_0 + \frac{\hbar^2 (k_n a)^2}{2ma^2} = -V_0 + \frac{\hbar^2 \xi^2 \sin^2(\theta_n)}{2ma^2} = \\ &= -V_0 + \frac{\hbar^2}{2ma^2}\left(n\pi - \theta_n\right)^2 \end{aligned} \tag{8}$$

Razmatranjem jednadžbe (7) lako dolazimo do činjenice da ta jednadžba nema realnoga rješenja ako je $\xi \leq \frac{\pi}{2}$. Naime, funkcija sinus ne može biti veća od 1, a kut θ ne može biti jednak ili veći od $\frac{\pi}{2}$. Da bi osnovno stanje s $n = 1$ moglo postojati, mora vrijediti $\xi > \frac{\pi}{2}$. Ako ne vrijedi taj uvjet tada u toj i takvoj jami ne može nastati vezano stanje. Za dvije molekule vodika H_2, umjesto mase molekule uzet ćemo njezinu reduciranu masu, koja je jednaka polovini mase molekule, tj. približno je jednaka masi protona. Tada iz uvjeta $\xi > \frac{\pi}{2}$ dobivamo:

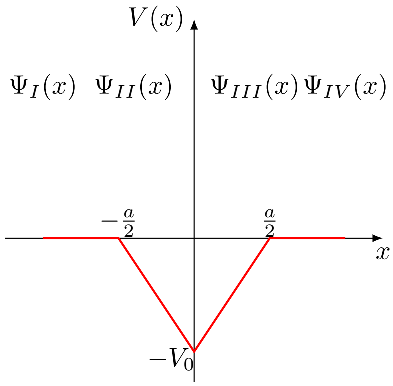
$$\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2} > \left(\frac{\pi}{2}\right)^2 \Rightarrow a > \frac{\hbar\pi}{2\sqrt{2mV_0}} = 5,07 \cdot 10^{-11}\, m$$

Istim razmatranjem možemo zaključiti da za vrijednosti parametra ξ u granicama $\frac{(2n-1)\pi}{2} < \xi < \frac{(2n+1)\pi}{2}$ postoji n vezanih stanja. Ovaj primjer pokazuje još jednu posebnost kvantne mehanike, a ta je da vezano stanje ne mora uvijek postojati onda kada može postojati po klasičnom shvaćanju. Naime, po klasičnom bi shvaćanju uvijek moglo postojati stanje takvo da čestica miruje na dnu potencijalne jame. Rezultat kvantne mehanike je da takvo mirovanje ne postoji, te da ako dubina i širina potencijalne jame nisu dovoljno veliki onda uopće ne postoji vezano stanje. Kažemo da kvantne fluktuacije, uobličene u Heisenbergove relacije neodređenosti, sprječavaju apsolutno mirovanje. Zaista, ako bi se čestica nalazila u vezanom stanju u jami dubine V_0 i širine a, po relacijama neodređenosti njezina bi količina gibanja morala biti jednaka otprilike $p = \frac{h}{2a}$, tj. po de Broglievoj relaciji širina jame morala bi biti jednaka barem polovini valne duljine. To znači da bi čestica morala imati kinetičku energiju jednaku otprilike $\frac{h^2}{8ma^2}$. Da bi ukupna energija bila negativna, što je uvjet za vezano stanje, morala bi kinetička energija biti manja od V_0 (tj. $E_{kin} - V_0 < 0$). To znači da bi moralo vrijediti $a > \frac{h}{2\sqrt{2mV_0}}$. No, taj se uvjet nebitno razlikuje od već izvedenoga uvjeta. Budući da smo uzeli grube procjene na temelju Heisenbergovih relacija neodređenosti, ne možemo očekivati točan brojčani množitelj ispred cijeloga izraza za najmanju širinu a.

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

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

Rješenje:



Potencijalna energija, prikazana na slici, dijeli prostor na četiri dijela. U skladu s time podijeljena je i valna funkcija. Energija E vezanoga stanja mora zadovoljavati uvjet $-V_0 < E < 0$. U područjima I i IV vrijedi Schrödingerova jednadžba:

$$\Psi''_{I,IV} - \kappa^2 \Psi_{I,IV} = 0 \tag{9}$$

$$\kappa^2 = \frac{2m\,|E|}{\hbar^2}$$

U područjima II i III Schrödingerova jednadžba je:

$$\Psi''_{II} + \left(k^2 + 2\frac{\xi^2}{a^3}x\right)\Psi_{II} = 0 \tag{10}$$

$$\Psi''_{III} + \left(k^2 - 2\frac{\xi^2}{a^3}x\right)\Psi_{III} = 0 \tag{11}$$

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2}\left(V_0 - |E|\right)\ ,\ \xi^2 = \frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}$$

Rješenja jednadžbi (10)-(11) ne možemo izraziti s pomoću elementarnih matematičkih funkcija, ali ih prikladnim zamjenama nezavisne varijable

$x = -\alpha z - \beta$ u jednadžbi (10) te $x = \alpha w + \beta$ u jednadžbi (11), možemo svesti na diferencijalnu jednadžbu Airyjevih funkcija $\mathrm{Ai}(x)$ i $\mathrm{Bi}(x)$:

$$\Psi''_{II}(z) - z\Psi_{II}(z) = 0\ ,\ z = \frac{-x-\beta}{\alpha} \tag{12}$$

$$\Psi''_{III}(w) - w\Psi_{III}(w) = 0\ ,\ w = \frac{x-\beta}{\alpha} \tag{13}$$

$$\alpha = \frac{a}{\sqrt[3]{2\xi^2}}\ ,\ \beta = \frac{a^3k^2}{2\xi^2}$$

Airyjeve su funkcije dva linearno nezavisna rješenja diferencijalne jednadžbe $y''(x) - zy(x) = 0$. Sada ćemo napisati rješenja Schrödingerove jednadžbe:

$$\Psi_I(x) = Ae^{\kappa x} \tag{14}$$

$$\begin{aligned}\Psi_{II}(x) &= A_2\mathrm{Ai}(z) + B_2\mathrm{Bi}(z) = \\ &= A_2\mathrm{Ai}\left(\frac{-x-\beta}{\alpha}\right) + B_2\mathrm{Bi}\left(\frac{-x-\beta}{\alpha}\right)\end{aligned} \tag{15}$$

$$\begin{aligned}\Psi_{III}(x) &= A_3\mathrm{Ai}(w) + B_3\mathrm{Bi}(w) = \\ &= A_3\mathrm{Ai}\left(\frac{x-\beta}{\alpha}\right) + B_3\mathrm{Bi}\left(\frac{x-\beta}{\alpha}\right)\end{aligned} \tag{16}$$

$$\Psi_{IV}(x) = Be^{-\kappa x} \tag{17}$$

Uvjeti glatkoga spajanja valne funkcije u točkama $x = -\frac{a}{2}$, $x = 0$ i $x = \frac{a}{2}$ dat će homogeni sustav od šest jednadžbi sa šest nepoznanica, A, A_2, B_2, A_3, B_3 i B. Da bi taj sustav imao netrivijalno rješenje, tj. rješenje u kojemu nisu sve spomenute nepoznanice jednake 0, mora determinanta sustava biti jednaka 0. Ta determinanta ovisi o energiji na vrlo složen način, tako da rješenje jednadžbe $Determinanta = 0$ ne možemo izraziti na jednostavan način s pomoću elementarnih matematičkih funkcija, nego moramo rješenje, tj. korijene te jednadžbe, tražiti numeričkim metodama. To je općenito tako u slučajevima kada valnu funkciju znamo po dijelovima, pa onda imamo uvjete glatkoga spajanja u određenim točkama. No, u slučaju što ga razmatramo imamo potencijalnu energiju koja je parna funkcija od varijable x, tj. $V(-x) = V(x)$. Tada znamo da i valna funkcija mora biti parna, ili neparna. U slikovitom izražavanju možemo reći da je "visina" vlastite energije E jednodimenzijske Schrödingerove jednadžbe povezana sa složenošću vlastite funkcije (pod "složenošću" se misli na broj nul-točaka vlastite funkcije). Što je energija viša to je vlastita funkcija složenija. Osnovno stanje ima najnižu energiju. Po spomenutom bi pravilu vlastita funkcija osnovnoga stanja morala biti parna, zato što neparna funkcija ima barem jednu nul-točku, naime $x = 0$. Jedino parna funkcija ne mora imati nul-točke. Uzimajući u obzir spomenute činjenice, koje su uobličene i u određenim matematičkim teoremima, možemo uvjete glatkoga spajanja bitno pojednostavniti, tako da na valnu funkciju nametnemo uvjet parnosti, ili neparnosti. Operacija pariteta, kojom x zamjenjujemo s $-x$, područje I zamjenjuje s područjem IV i obrnuto, a područje II zamjenjuje s područjem III i obrnuto. To znači da za parnu valnu funkciju moramo imati sljedeće jednakosti: $\Psi_I(-x) = \Psi_{IV}(x)$ i $\Psi_{II}(-x) = \Psi_{III}(x)$.

Iz tih jednakosti slijede sljedeće jednakosti: $A = B$, $A_2 = A_3$ i $B_2 = B_3$. Nadalje znamo da je derivacija parne funkcije neparna funkcija. To znači da mora vrijediti jednakost $\Psi'_{II}(0) = \Psi'_{III}(0) = 0$. Taj nam uvjet daje sljedeću jednakost:

$$A_2 \mathrm{Ai}'\left(\frac{-\beta}{\alpha}\right) + B_2 \mathrm{Bi}'\left(\frac{-\beta}{\alpha}\right) = 0 \tag{18}$$

S pomoću jednadžbe (18) i prije spomenutih jednadkosti, dolazimo do zaključka da amplitude A_2, A_3, B_2 i B_3 imaju sljedeći oblik:

$$A_3 = A_2 = C\mathrm{Bi}'\left(\frac{-\beta}{\alpha}\right)$$
$$B_3 = B_2 = -C\mathrm{Ai}'\left(\frac{-\beta}{\alpha}\right)$$

gdje je C određena amplituda. I sada još samo moramo glatko spojiti funkcije $\Psi_{III}(x)$ i $\Psi_{IV}(x)$ u točci $x = \frac{a}{2}$. To će nam dati sljedeći sustav jednadžbi:

$$C\left[\mathrm{Bi}'\left(\frac{-\beta}{\alpha}\right)\mathrm{Ai}\left(\frac{a-2\beta}{2\alpha}\right) - \mathrm{Ai}'\left(\frac{-\beta}{\alpha}\right)\mathrm{Bi}\left(\frac{a-2\beta}{2\alpha}\right)\right] = Ae^{-\kappa\frac{a}{2}} \tag{19}$$

$$C\left[\mathrm{Bi}'\left(\frac{-\beta}{\alpha}\right)\mathrm{Ai}'\left(\frac{a-2\beta}{2\alpha}\right) - \mathrm{Ai}'\left(\frac{-\beta}{\alpha}\right)\mathrm{Bi}'\left(\frac{a-2\beta}{2\alpha}\right)\right] = -\kappa\alpha Ae^{-\kappa\frac{a}{2}} \tag{20}$$

Dijeljenjem jednadžbi (19) i (20) amplitude A i C će se pokratiti i ostat će nam samo jednadžba za energiju, koja je sadržana u veličinama β i κ. To će biti jednadžba za energijski spektar parnih stanja (valnih funkcija). Na sličan način izvodimo jednadžbu za energijski spektar neparnih stanja.

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

   Rješenje:

   Jednadžba ima opći oblik $y'' + p(x)y' + q(x)y = 0$, gdje je $p(x) = \frac{a}{x}$ i $q(x) = b$. Uvrstimo li zamjenu $y(x) = e^{-\frac{1}{2}\int_{x_0}^{x} p(x')dx'}w(x)$ dobit ćemo:

$$y(x) = e^{-\frac{1}{2}\int_{x_0}^{x} p(x')dx'}w(x) = e^{-\frac{1}{2}\int_{x_0}^{x} \frac{a}{x}dx'}w(x) = e^{-\frac{a}{2}\ln\left(\frac{x}{x_0}\right)}w(x) =$$
$$= \left(\frac{x}{x_0}\right)^{-\frac{a}{2}} w(x)$$

   pa će diferencijalna jednadžba za funkciju $w(x)$ imati oblik:

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

   Vidimo da diferencijalna jednadžba za funkciju $w(x)$ ima oblik stacionarne Schrödingerove jednadžbe. Pri tome je parametar b razmjeran energiji čestice u polju potencijalne energije $V(x) \propto \frac{1}{x^2}$.