VEZANA STANJA

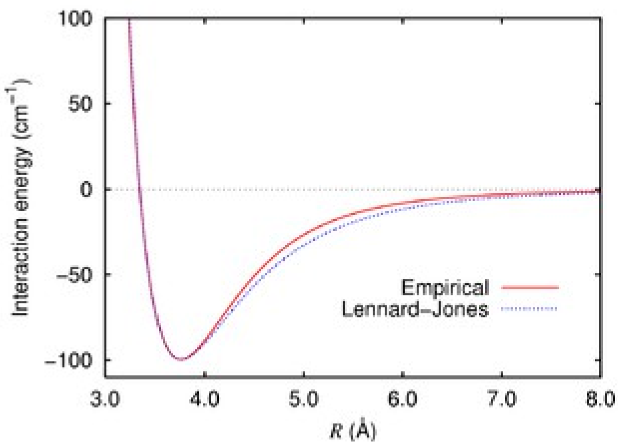
Vezana su stanja čestice stanja s valnom funkcijom ograničenom na dio prostora, izvan kojega dijela valna funkcija praktički iščezava. Ovisno o polju potencijalne energije čestica može imati i vezana stanja i stanja raspršenja. Tipičan je primjer za to polje kulonskog potencijala. U tom polju čestica ima i diskretan spektar energija i kontinuiran spektar, kada govorimo o srazovima nabijenih čestica. Prijelaz iz jednoga dijela energetskog spektra u drugi moguć je vanjskom pobudom, apsorpcijom ili emisijom zračenja. Tipični primjeri za to su procesi ionizacije ili rekombinacije.

U nekim drugim primjerima, poput harmoničkog oscilatora, uopće ne postoje stanja raspršenja zato što potencijalna energija neograničeno raste u beskonačnosti. No, takva potencijalna energija je samo idealizacija kada govorimo o međudjelovanjima u atomima i molekulama i između njih. Općenito, potencijalna je energija u ograničenom dijelu prostora privlačna, a izvan toga je odbojna ili je uopće nema tj. konstanta je. Iznimka od toga pravila su periodički potencijali, koje nalazimo u kristalima, ali i za njih možemo problem vezanog stanja svesti na područje unutar samo jednog perioda. No, energetski spektar za te i takve potencijale ima posebna svojstva—diskretne vrpce konačne širine.

Budući da rješavanje stacionarne Schrödingerove jednadžbe za općenit potencijal nije moguće provesti rabeći poznate elementarne i specijalne funkcije, ovdje ćemo riješiti neke jednostavne probleme u jednoj prostornoj dimenziji sa svrhom stjecanja podrobnijeg uvida u probleme vezanih stanja.

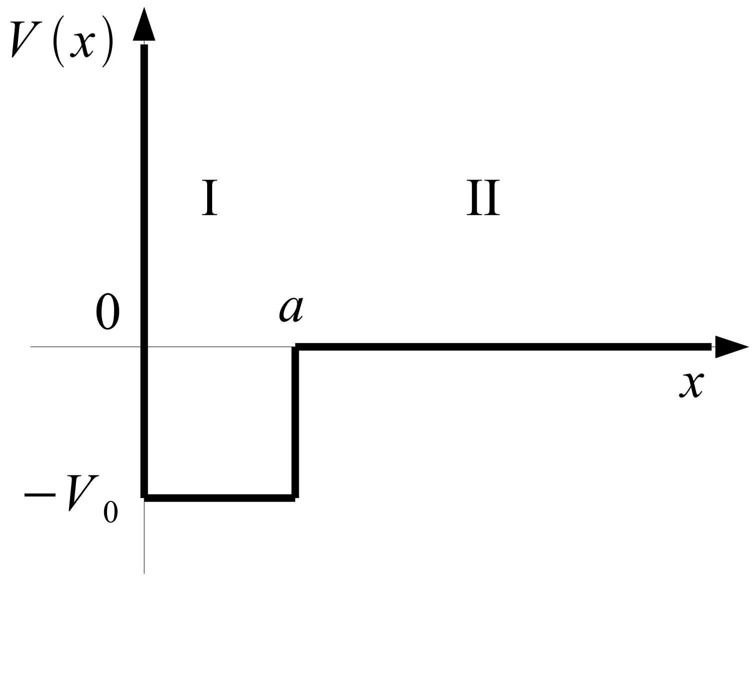
Na slici je prikazan Lennard-Jones potencijal između dva atoma argona. Njegov približni i vrlo zbiljski prikaz zadan je formulom

$$V(R) = V_0\left[\left(\frac{R_{min}}{R}\right)^{12} - 2\left(\frac{R_{min}}{R}\right)^{6}\right]$$



http://en.wikipedia.org/wiki/Lennard-Jones_potential

gdje je $-V_0$ najniža vrijednost potencijalne energije, a R_{min} udaljenost između atoma pri toj energiji. Ovu potencijalnu energiju ćemo još pojednostavniti tako što ćemo promatrati vezana stanja čestice u jednoj dimenziji u potencijalnom polju sljedećeg oblika



Prostorno područje smo podijelili na dva dijela: područje I koje opisuje potencijalnu jamu dubine V_0 s lijevim neprobojnim zidom i područje II gdje je potencijalna energija jednaka 0. Energija vezanoga stanja mora biti negativna jer bismo inače u području II imali valnu funkciju ravnoga vala, tj. valna funkcija ne bi bila ograničena.
Schrödingerova jednadžba je:

$$\psi_I'' + k^2 \psi_I = 0 \quad , \quad k^2 = \frac{2m(V_0 - |E|)}{\hbar^2}$$

$$\psi_{II}'' - \kappa^2 \psi_I = 0 \quad , \quad \kappa^2 = \frac{2m|E|}{\hbar^2}$$

Rubni uvjeti i uvjeti neprekidnosti su:

$$\psi_I(0) = 0$$
$$\psi_I(a) = \psi_{II}(a)$$
$$\psi_I'(a) = \psi_{II}'(a)$$

Rubni uvjet nam daje: $\psi_I(x) = A \sin(k x)$

a uvjet normalizabilnosti daje: $\psi_{II}(x) = B\,\mathrm{e}^{-\kappa x}$

Uvjeti neprekidnosti daju:

$$A \sin(k a) = B\,\mathrm{e}^{-\kappa a}$$
$$k A \cos(k a) = -\kappa B\,\mathrm{e}^{-\kappa a}$$

Podijelimo li zadnje dvije jednadžbe, dobivamo jednadžbu za energiju vezanog stanja

$$\tan(k\,a) = -\frac{k}{\kappa}$$

Ovu jednadžbu možemo napisati u razvidnijem obliku. Naime, vrijedi ova jednakost:

$$(k\,a)^2 + (\kappa\,a)^2 = \frac{2\,m\,V_0\,a^2}{\hbar^2} = r^2$$

Stavimo li

$$k\,a = r\sin(\theta) \quad , \quad \kappa\,a = r\cos(\theta) \quad , \quad 0 < \theta \leq \frac{\pi}{2}$$

jednadžba za energiju vezanoga stanja dobiva oblik:

$$\sin(r\sin(\theta) + \theta) = 0$$

što znači da je θ rješenje transcendentne jednadžbe:

$$r\sin(\theta) + \theta = n\,\pi \quad , \quad n = 1, 2, ... \qquad (*)$$

Valna funkcija i energija su:

$$\psi_I(x) = A\sin\left(\frac{x}{a}\,r\sin(\theta)\right)$$

$$\psi_{II}(x) = A\,\mathrm{e}^{r\cos(\theta)(1-\frac{x}{a})}$$

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\,m\,a^2}\,r^2\cos^2(\theta)$$

Amplitudu A određujemo iz uvjeta normalizacije:

$$\int_0^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx = \int_0^a |\psi_I(x)|^2 dx + \int_a^{+\infty} |\psi_{II}(x)|^2 dx =$$

$$= A^2 \frac{a}{2}\left(1 - \frac{\sin(2r\sin(\theta))}{r\sin(\theta)} + \frac{1}{r\cos(\theta)}\right) =$$

$$= A^2 \frac{a}{2}\left(1 + \frac{\sin(2\theta)}{r\sin(\theta)} + \frac{1}{r\cos(\theta)}\right) = A^2 \frac{a}{2}\left(1 + \frac{2\cos(\theta)}{r} + \frac{1}{r\cos(\theta)}\right) = 1$$

odnosno

$$A = \sqrt{\frac{2}{a}}\sqrt{\frac{r\cos(\theta)}{2\cos^2(\theta) + r\cos(\theta) + 1}}$$

Sada ćemo podrobnije proučiti energetski spektar. Dakle, jednadžba što ga određuje (jednadžba (*) na str. 4) je

$$r\sin(\theta) + \theta = n\pi \quad , \quad E = -\frac{\hbar^2}{2ma^2} r^2 \cos^2(\theta) =$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2ma^2} r^2 \left(1 - \sin^2(\theta)\right) = -V_0 + \frac{\hbar^2}{2ma^2}(n\pi - \theta)^2$$

Dobili smo izraz za energiju koji bismo mogli izraziti riječima ovako:
Energija je jednaka energiji dna potencijalne energije + malo izmijenjeni spektar beskonačno duboke potencijalne jame.

Izrazom "malo izmjenjeni spektar beskonačno duboke jame" smo označili odnos između **jakosti vezanja** r i parametra θ zadan jednadžbom (*) na str. 4. Parametar θ se nalazi u prvom kvadrantu i prema tome jednadžba (*) za dovoljno malu jakost vezanja uopće nema rješenja ni za koji n. Ta kritična vrijednost za r iznosi $\dfrac{\pi}{2}$.

Dakle, ako je

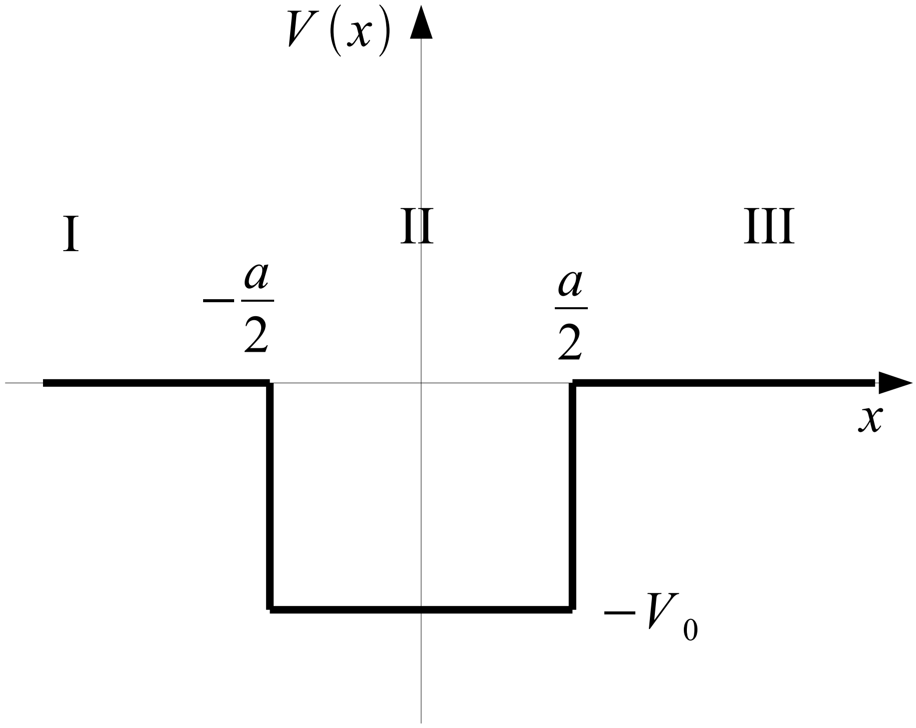
$$r < \frac{\pi}{2} \quad , \quad V_0 a^2 < \frac{\hbar^2 \pi^2}{8m}$$

vezano stanje uopće ne postoji.

Procijenite ovaj uvjet na potencijalu između argonovih atoma zadan na str. 2. Uporabite internet.

Kada bi vrijedila klasična fizika, morali bismo zaključiti da vezano stanje, tj. prostorno ograničeno gibanje, postoji za bilo koju, ma kako malu, dubinu potencijalne jame. Kvantna mehanika daje sasvim drugačiji rezultat. Nedostupnost određenoga dijela prostora iziskuje dovoljno jako vezanje da bi čestica ostala u blizini toga prostora.
Da bismo ovoj tvrdnji dali konkretniji smisao, idemo vidjeti što se zbiva kada potencijalna jama ima probojne zidove na obje strane. Hoće li dostupnost cijeloga prostora promijeniti ovaj zaključak?

Promatrajmo vezana stanja u potencijalnom polju $V(x)$ prikazanoga na slici:



Na sličan način kao i u prethodnom primjeru parametrizirat ćemo valnu funkciju i energiju s pomoću jednog parametra, kutne varijable prvoga kvadranta:

$$k=\sqrt{\frac{2m(V_0-|E|)}{\hbar^2}} \quad , \quad k\,a=r\cos(\theta)$$

$$\kappa=\sqrt{\frac{2m|E|}{\hbar^2}} \quad , \quad \kappa\,a=r\sin(\theta)$$

$$r=\sqrt{\frac{2mV_0a^2}{\hbar^2}}$$

Valna funkcija:

$$\psi_I(x) = A\,\mathrm{e}^{r\sin(\theta)\frac{x}{a}}$$

$$\psi_{II}(x) = B\cos\left(r\cos(\theta)\frac{x}{a}\right) + C\sin\left(r\cos(\theta)\frac{x}{a}\right)$$

$$\psi_{III}(x) = D\,\mathrm{e}^{-r\sin(\theta)\frac{x}{a}}$$

Uvjeti neprekidnosti su:

$$A\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}r\sin(\theta)} = B\cos\left(\frac{1}{2}r\cos(\theta)\right) - C\sin\left(\frac{1}{2}r\cos(\theta)\right)$$

$$\sin(\theta)\,A\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}r\sin(\theta)} = \cos(\theta)\left[B\sin\left(\frac{1}{2}r\cos(\theta)\right) + C\cos\left(\frac{1}{2}r\cos(\theta)\right)\right]$$

$$D\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}r\sin(\theta)} = B\cos\left(\frac{1}{2}r\cos(\theta)\right) + C\sin\left(\frac{1}{2}r\cos(\theta)\right)$$

$$-\sin(\theta)\,D\,\mathrm{e}^{-\frac{1}{2}r\sin(\theta)} = \cos(\theta)\left[-B\sin\left(\frac{1}{2}r\cos(\theta)\right) + C\cos\left(\frac{1}{2}r\cos(\theta)\right)\right]$$

Uvjeti se neprekidnosti svode na homogeni sustav jednadžbi:

$$B\sin\left(\theta-\frac{1}{2}r\cos(\theta)\right)-C\cos\left(\theta-\frac{1}{2}r\cos(\theta)\right)=0$$

$$B\sin\left(\theta-\frac{1}{2}r\cos(\theta)\right)+C\cos\left(\theta-\frac{1}{2}r\cos(\theta)\right)=0$$

Da bi ovaj sustav imao netrivijalno rješenje mora njegova determinanta biti jednak 0, što dovodi do uvjeta:

$$\sin\left(2\theta-r\cos(\theta)\right)=0$$

odnosno

$$r\cos(\theta)=2\theta+n\pi \quad , \quad 0\leq\theta\leq\frac{\pi}{2} \quad , \quad n=0,1,2,.... \qquad (**)$$

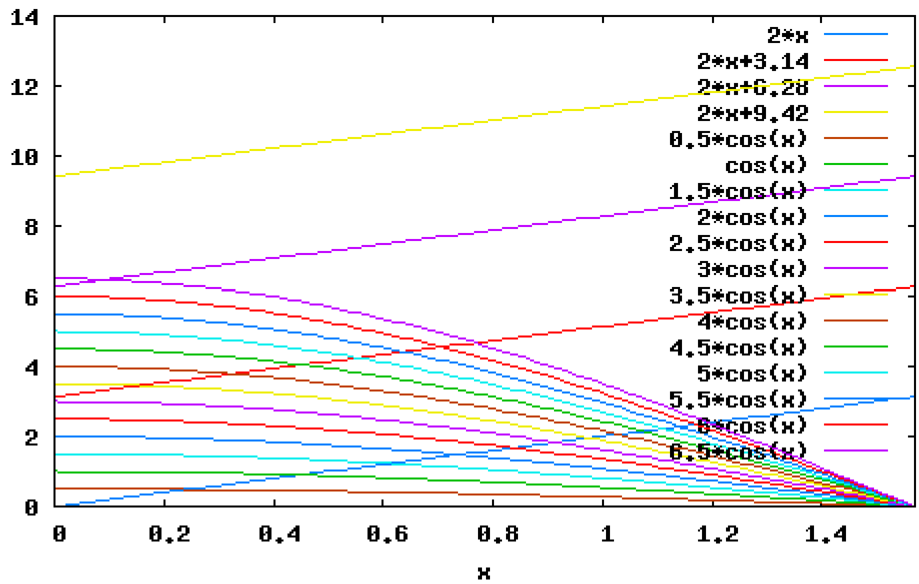
Amplitude su:

$$C=0 \qquad n \text{ paran}$$
$$B=0 \qquad n \text{ neparan}$$

$$A=D=e^{\frac{1}{2}\sin(\theta)}(-1)^{\frac{n}{2}}B\cos(\theta) \qquad n \text{ paran}$$

$$A=-D=-e^{\frac{1}{2}\sin(\theta)}(-1)^{\frac{n-1}{2}}C \qquad n \text{ neparan}$$

Jednadžba (**) na prethodnoj stranici **uvijek** ima barem jedno rješenje.



Ako je $r < \pi$ tada postoji samo jedno vezano stanje i to stanje je parno, tj. valna funkcija je parna kada je n=0.

Postoji određen broj potencijalnih energija za koje se Schrödingerova jednadžba može riješiti s pomoću hipergeometrijske funkcije i naći energetski spektar. No, to zahtijeva više matematičke vještine. U ostalim slučajevima, koji su i znatno bliže stvarnosti, problemi nalaženja valnih funkcija i spektra energija rješavaju se numeričkim metodama.