Šesti seminar iz kvantne kemije s rješenjima

1. **Izračunajte prva tri Hermiteova polinoma i normirajte pripadajuće valne funkcije harmoničkoga oscilatora.**
   Rješenje:
   Hermiteovi su polinomi rješenje diferencijalne jednadžbe:
$$F''(z) - 2zF'(z) + (\lambda - 1)\, F(z) = 0 \tag{1}$$
   Zahtjev da funkcija $F(z)$ bude polinom određenoga stupnja postavlja zapravo uvjet i na parametar λ u jednadžbi (1). Svaka linearna diferencijalna jednadžba drugoga reda ima dva linearno nezavisna rješenja. Zahtjev da jedno rješenje ima oblik polinoma vrlo je jak i zapravo najčešće znači određeni uvjet na parametre (ili funkcije) što se pojavljuju u samoj jednadžbi. Polinom najnižega stupnja je $F(z) \equiv H_0(z) = c_0 = konst.$. Ta će funkcija biti rješenjem jednadžbe (1) jedino ako je $\lambda = 1$. Ta funkcija predočuje osnovno stanje harmoničkoga oscilatora s valnom funkcijom $\Psi_0(x) = c_0 e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}}$, gdje su $z = \alpha x = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$ i $\lambda = \frac{2E_0}{\hbar\omega}$, a E_0 je energija osnovnoga stanja. Konstantu c_0, tj. polinom $H_0(z)$, određujemo iz uvjeta normiranja valne funkcije:
$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi_0(x)|^2\, dx = 1 \Rightarrow |c_0|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2 x^2} dx = \\ = |c_0|^2 \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-z^2} dz = |c_0|^2 \frac{\sqrt{\pi}}{\alpha} = 1 \Rightarrow \\ \Rightarrow c_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} \end{aligned} \tag{2}$$
   Hermiteovi polinomi, kao rješenja jednadžbe (1), parne su ili neparne funkcije. Polinom $H_0(z) = c_0$ očito je parna funkcija. Sljedeći je polinom prvoga stupnja i mora biti neparna funkcija, tj $H_1(z) = c_1 z$. Da bi taj polinom bio rješenje jednadžbe (1), parametar λ mora imati vrijednost $\lambda = 3$, što znači da energija harmoničkoga oscilatora mora biti jednaka $E_1 = \frac{3}{2}\hbar\omega$. Pripadajuća valna funkcija jednaka je $\Psi_1(x) = c_1 \alpha x e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}}$. Uvjet normiranja valne funkcije je:
$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi_1(x)|^2\, dx = 1 \Rightarrow |c_1|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha^2 x^2 e^{-\alpha^2 x^2} dx = \\ = |c_1|^2 \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 e^{-z^2} dz = |c_1|^2 \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha} = 1 \Rightarrow \\ \Rightarrow c_1 = \sqrt{\frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}} \end{aligned} \tag{3}$$

Sljedeći je polinom drugoga stupnja i parna je funkcija, tj $H_2(z) = d_0 + d_2 z^2$. Da bi ta funkcija bila rješenje jednadžbe (1), mora biti zadovoljen sljedeći sustav jednadžbi:

$$2d_2 + (\lambda - 1)\, d_0 = 0$$
$$-4d_2 + (\lambda - 1)\, d_2 = 0$$

odakle slijedi $\lambda = 5$, tj. $E_2 = \frac{5}{2}\hbar\omega$, te $d_2 = -2d_0$. Hermiteov polinom, dakle, ima oblik $H_2(z) = d_0(1 - 2z^2)$. Valna funkcija ima oblik $\Psi_2(x) = d_0(1 - 2\alpha^2 x^2)e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}}$. Normiranje valne funkcije:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi_2(x)|^2\, dx = 1 \Rightarrow |d_0|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} (1 - 2\alpha^2 x^2)^2 e^{-\alpha^2 x^2} dx =$$
$$= |d_0|^2 \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} (1 - 2z^2)^2 e^{-z^2} dz = |d_0|^2 \frac{2\sqrt{\pi}}{\alpha} = 1 \Rightarrow$$
$$\Rightarrow d_0 = \sqrt{\frac{\alpha}{2\sqrt{\pi}}} \tag{4}$$

U računanju navedenih integrala iskorištena je formula:

$$I_n = \int_{-\infty}^{+\infty} z^{2n} e^{-z^2} dz = \frac{(2n-1)!!}{2^n} \sqrt{\pi} \text{ za } n = 0, 1, 2...$$

uz definicije $(2n-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot \cdot (2n-1)$ za $n = 1, 2, ..$ i posebno $(-1)!! = 1$. Dakle, prva tri Hermiteova polinoma, uz napomenu da se normira valna funkcija harmoničkoga oscilatora, koja je jednaka umnošku Hermiteova polinoma i eksponencijalne funkcije, možemo definirati ovako:

$$H_0(x) = 1\ ,\ H_1(x) = x\ ,\ H_2(x) = 1 - 2x^2$$

Hermiteovi su polinomi $H_n(x)$ ortogonalni s težinom e^{-x^2}, što znači da vrijedi jednakost:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_n(x) H_m(x) e^{-x^2} dx = 0 \text{ za } n \neq m$$

2. **Izračunajte umnožak neodređenosti $\Delta x \Delta p$ za osnovno stanje harmoničkoga oscilatora.**
Rješenje:
Neodređenost ΔO, određene fizičke veličine kojoj pripisujemo operator O, definiramo s pomoću prosječne vrijednosti $\langle O \rangle$ operatora O u određenom stanju opisanom određenom valnom funkcijom, odnosno vektorom stanja, i prosječne vrijednosti $\langle O^2 \rangle$ kvadrata operatora O:

$$\Delta O = \sqrt{\langle O^2 \rangle - \langle O \rangle^2}$$

Valna funkcija osnovnoga stanja harmoničkoga oscilatora ima oblik (vidi zadatak 1) $\Psi_0(x) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$. Moramo izračunati sljedeće četiri veličine: $\langle x\rangle$, $\langle x^2\rangle$, $\langle p\rangle$ i $\langle p^2\rangle$. Tako imamo:

$$
\begin{aligned}
\langle x\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_0^*(x) x \Psi_0(x) dx = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2 x^2} x dx = 0 \\
\langle x^2\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_0^*(x) x^2 \Psi_0(x) dx = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2 x^2} x^2 dx = \frac{1}{2\alpha^2} \\
\langle p\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_0^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx}\right) \Psi_0(x) dx = \\
&= (-i\hbar)(-\alpha^2) \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2 x^2} x dx = 0 \\
\langle p^2\rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_0^*(x) \left(-\hbar^2 \frac{d^2}{dx^2}\right) \Psi_0(x) dx = \\
&= (-\hbar^2)(-\alpha^2) \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha^2 x^2} (1-\alpha^2 x^2) dx = \hbar^2 \frac{\alpha^2}{2}
\end{aligned}
$$

Umnožak neodređenosti jednak je:

$$
\Delta x \Delta p = \sqrt{\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2} \sqrt{\langle p^2\rangle - \langle p\rangle^2} = \frac{\hbar}{2}
$$

3. **Pokažite da vrijedi $a^\dagger \Psi_n = \sqrt{n+1}\Psi_{n+1}$ i da operator $a^\dagger$ ne može imati vlastite vektore.**
Rješenje:
Navedena jednakost slijedi iz komutacijskih pravila za operatore a, $a^\dagger$ i $N = a^\dagger a$ (vidi jednadžbu (17) u 6. predavanju). Iz tih pravila izvedene su jednakosti $a\Psi_n = c_n \Psi_{n-1}$ i $a^\dagger \Psi_n = d_n \Psi_{n+1}$. Budući da su operatori a i $a^\dagger$ međusobno hermitski konjugirani, mora vrijediti odnos $d_n = c_{n+1}^*$. Operator $N = a^\dagger a$ ima vlastitu vrijednost n, što znači da mora vrijediti sljedeća jednakost:

$$
\begin{aligned}
N\Psi_n &= a^\dagger a \Psi_n = c_n a^\dagger \Psi_{n-1} = c_n d_{n-1} \Psi_n = |d_{n-1}|^2 \Psi_n = \\
&= n\Psi_n \Rightarrow d_{n-1} = e^{i\varphi}\sqrt{n} \Rightarrow d_n = e^{i\varphi}\sqrt{n+1}
\end{aligned}
$$

Ovdje se postavlja pitanje o proizvoljnoj fazi φ, koja se pojavljuje u općem rješenju komutacijskih pravila, tj. u određivanju ortonormirane baze Ψ_n, $n = 0, 1, 2...$ u kojoj djeluju spomenuta tri operatora. Odgovor se nalazi u činjenici da fazu φ možemo podvesti pod definiciju baze, tako da uvedemo novu bazu $\tilde{\Psi}_n = e^{in\varphi}\Psi_n$. Ta redefinicija baze ne mijenja ništa što se tiče ortonormiranosti. Djelovanje operatora u novoj bazi tada je opisano jednadžbom:

$$
\begin{aligned}
a^\dagger \tilde{\Psi}_n &= e^{in\varphi} a^\dagger \Psi_n = e^{in\varphi} e^{i\varphi} \sqrt{n+1}\Psi_{n+1} = \sqrt{n+1} e^{i(n+1)\varphi} \Psi_{n+1} = \\
&= \sqrt{n+1}\tilde{\Psi}_{n+1}
\end{aligned}
$$

Drugim riječima, faza φ nije opažljiva (opservabilna), pa se može bez smanjenja općenitosti uzeti da vrijedi $\varphi = 0$. Tako smo dokazali navedenu jednakost koja opisuje djelovanje operatora $a^\dagger$. Postoji li vlastiti vektor Ψ operatora $a^\dagger$, tj. vektor Ψ takav da vrijedi jednakost $a^\dagger \Psi = \lambda \Psi$, gdje je λ

obični kompleksni broj? Da bismo odgovorili na to pitanje iskoristit ćemo ortonormiranu bazu Ψ_n, $n = 0, 1, 2, ...$ Svaki vektor možemo prikazati kao linearni spoj vektora baze, pa vrijedi jednakost

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha_n \Psi_n$$

gdje su α_n kompleksni brojevi. Da bi vektor Ψ bio vlastiti vektor operatora $a^\dagger$, mora vrijediti sljedeća jednakost:

$$\begin{aligned}
a^\dagger \Psi = \lambda\Psi &\Rightarrow \alpha_0\Psi_1 + \alpha_1\sqrt{2}\Psi_2 + \alpha_2\sqrt{3}\Psi_3 + ... + \alpha_n\sqrt{n+1}\Psi_{n+1} + .. = \\
&= \lambda\left(\alpha_0\Psi_0 + \alpha_1\Psi_1 + \alpha_2\Psi_2 + ... + \alpha_n\Psi_n + ...\right) \Rightarrow \\
&\Rightarrow \lambda\alpha_0\Psi_0 + \left(\lambda\alpha_1 - \alpha_0\right)\Psi_1 + \left(\lambda\alpha_2 - \sqrt{2}\alpha_1\right)\Psi_2 + .. \\
&+ \left(\lambda\alpha_n - \sqrt{n}\alpha_{n-1}\right)\Psi_n + .. = 0
\end{aligned}$$

Budući da su vektori Ψ_n linearno nezavisni, mora vrijediti:

$$\lambda\alpha_0 = 0\,,\ \lambda\alpha_1 - \alpha_0 = 0\,,\ \lambda\alpha_2 - \sqrt{2}\alpha_1 = 0\,..,..\ \lambda\alpha_n - \sqrt{n}\alpha_{n-1} = 0\,....$$

Jedino rješenje ovih jednadžbi je $\alpha_0 = \alpha_1 = ... = \alpha_n = ... = 0$ tj. $\Psi = 0$. Dakle, ne postoji netrivijalni vlastiti vektor operatora $a^\dagger$. *Zadatak za razmišljanje: postoji li vlastiti vektor operatora a?*

4. **Iskoristivši definiciju operatora a s pomoću operatora položaja i količine gibanja, izračunajte valnu funkciju osnovnog stanja harmoničkoga oscilatora i uvjerite se da je ona ista kao i valna funkcija koja se dobije rješavanje Schrödingerove jednadžbe u obliku diferencijalne jednadžbe drugoga reda.**
Rješenje:
Operator a ima oblik (vidi jed. (14) u 6. predavanju):

$$\begin{aligned}
a &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x + i\frac{1}{\sqrt{m\hbar\omega}}p\right) = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x + \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}\frac{d}{dx}\right) = \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha x + \frac{1}{\alpha}\frac{d}{dx}\right)
\end{aligned}$$

Osnovno stanje ima najnižu energiju. To znači da stanje ima kvantni broj $n = 0$, odnosno da vrijedi $a\Psi_0 = 0$. No, ako operator a prikažemo kao određeni diferencijalni operator, s pomoću operatora p i x, onda ćemo umjesto apstraktnoga vektora Ψ_0 imati valnu funkciju $\Psi_0(x)$ za koju vrijedi jednakost:

$$\begin{aligned}
a\Psi_0(x) = 0 &\Rightarrow \left(\alpha x + \frac{1}{\alpha}\frac{d}{dx}\right)\Psi_0(x) = 0 \Rightarrow \\
&\Rightarrow \Psi_0'(x) = -\alpha^2 x\Psi_0(x) \Rightarrow \Psi_0(x) = Ne^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}
\end{aligned}$$

Očito je funkcija $\Psi_0(x)$ ista kao i funkcija koja se dobije rješavanjem Schrödingerove jednadžbe u diferencijalnom obliku. Tako i mora biti– kvantnomehaničko stanje može se opisati na različite načine, ali svi relevantni mjerljivi podatci moraju biti nezavisni od metode opisa stanja. Prikaz operatora a i $a^\dagger$ s pomoću operatora x i p te algebarska svojstva tih operatora pružaju nam mogućnost da napišemo opći oblik valne funkcije s kvantnim brojem n. Naime, iz jednakosti $a^\dagger\Psi_0 = \Psi_1$, $a^\dagger\Psi_1 = \sqrt{2}\Psi_2$ itd. dobivamo jednakost $\Psi_n = \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(a^\dagger\right)^n \Psi_0$. To znači da valnu funkciju $\Psi_n(x)$ dobivamo na sličan način:

$$\Psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(a^\dagger\right)^n \Psi_0(x) = N\frac{1}{\sqrt{2^n n!}}\left(\alpha x - \frac{1}{\alpha}\frac{d}{dx}\right)^n e^{-\frac{1}{2}\alpha^2 x^2}$$

Ova jednakost zapravo znači da se Hermiteovi polinomi mogu definirati kao:

$$H_n(x) = N\frac{1}{\sqrt{2^n n!}} e^{\frac{1}{2}x^2}\left(x - \frac{d}{dx}\right)^n e^{-\frac{1}{2}x^2}$$

Izračunajte Hermiteov polinom $H_2(x)$ na ovdje opisani način i uvjerite se da je isti kao i polinom izračunat u zadatku 1)