Osmi seminar iz kvantne kemije s rješenjima

1. **Dokažite operatorsku jednakost (2) za dvije prostorne dimenzije i jednakost (3) za tri prostorne dimenzije. Jednadžbe se nalaze u 8. predavanju.**
Rješenje:
Ovdje je riječ o matematičkoj jednakosti što vrijedi za bilo koja dva "obična" vektora u dvije ili tri prostorne dimenzije:

$$\vec{a}^2\vec{b}^2 = \left(\vec{a}\cdot\vec{b}\right)^2 + \left(\vec{a}\times\vec{b}\right)^2$$

Ova jednakost jednostavno slijedi iz definicije skalarnoga i vektorskoga umnoška dvaju vektora te jednakosti $\sin^2(\phi)+\cos^2(\phi)=1$. Pitanje je mijenja li se ta jednakost i kako, ako sastavnice vektora $\vec{a}$ i $\vec{b}$ ne komutiraju, tj. ako je riječ o operatorima? Ovdje ćemo se baviti vektorima operatora položaja $\vec{r}$ i količine gibanja $\vec{p}$. Sastavnice vektora označit ćemo kao x_1, x_2, x_3, odnosno kao p_1, p_2, p_3. Znamo da vrijede komutacijska pravila $[p_n, x_m] = -i\hbar\delta_{nm}$ za $n, m = 1, 2, 3$, gdje je δ_{nm} tzv. Kroneckerov simbol, koji je jednak 0 za $n \neq m$, odnosno 1 za $n = m$. Svi ostali komutatori jednaki su 0, tj. sastvanice od $\vec{r}$ sve međusobno komutiraju, a isto tako vrijedi i za sastavnice vektora $\vec{p}$. U dvije prostorne dimenzije $n, m = 1, 2$. Pogledajmo sada određene izraze u dvije dimenzije. Imamo jednakost:

$$\begin{aligned}(\vec{r}\cdot\vec{p})^2 &= \sum_{n,m=1}^{2} x_n p_n x_m p_m = \sum_{n,m=1}^{2} x_n\left(-i\hbar\delta_{nm} + x_m p_n\right) p_m = -i\hbar\vec{r}\cdot\vec{p} + \\ &+ \sum_{n,m=1}^{2} x_n x_m p_n p_m = -i\hbar\vec{r}\cdot\vec{p} + x_1^2 p_1^2 + x_2^2 p_2^2 + 2x_1 x_2 p_1 p_2\end{aligned}$$

Vektor $\vec{L} = \vec{r}\times\vec{p}$ u dvije dimenzije ima samo jednu sastavnicu, naime $L = x_1 p_2 - x_2 p_1$. Tako imamo jednakost:

$$\begin{aligned}L^2 &= \left(x_1 p_2 - x_2 p_1\right)\left(x_1 p_2 - x_2 p_1\right) = x_1^2 p_2^2 + x_2^2 p_1^2 - x_1 p_2 x_2 p_1 - x_2 p_1 x_1 p_2 = \\ &= x_1^2 p_2^2 + x_2^2 p_1^2 - x_1\left(-i\hbar + x_2 p_2\right) p_1 - x_2\left(-i\hbar + x_1 p_1\right) p_2 = \\ &= x_1^2 p_2^2 + x_2^2 p_1^2 + i\hbar\vec{r}\cdot\vec{p} - 2x_1 x_2 p_1 p_2\end{aligned}$$

Zbrajanjem prethodnih dviju jednadžbi dobivamo jednakost:

$$\begin{aligned}(\vec{r}\cdot\vec{p})^2 + L^2 = \left(x_1^2 + x_2^2\right) p_1^2 + \left(x_1^2 + x_2^2\right) p_2^2 = \vec{r}^2\vec{p}^2 \Rightarrow \\ \Rightarrow \vec{p}^2 = \frac{1}{\vec{r}^2}\left[(\vec{r}\cdot\vec{p})^2 + (\vec{r}\times\vec{p})^2\right]\end{aligned}$$

Premda dobivena jednakost izgleda isto kao i kad bi bila riječ o "običnim" vektorima $\vec{r}$ i $\vec{p}$, valja napomenuti da ipak moramo paziti na redoslijed kojim se određene veličine nalaze u spomenutoj jednakosti kada su sastavnice spomenutih vektora operatori. U tri prostorne dimenzije jedina bitna razlika je što operator $\vec{r} \times \vec{p}$ ima tri sastavnice: $L_1 = x_2p_3 - x_3p_2$, $L_2 = x_3p_1 - x_1p_3$ i $L_3 = x_1p_2 - x_2p_1$. Uporabom komutacijskih pravila dobivamo sljedeće jednakosti:

$$
\begin{aligned}
&(\vec{r}\cdot\vec{p})^2 = x_1^2p_1^2 + x_2^2p_2^2 + x_3^2p_3^2 - i\hbar\vec{r}\cdot\vec{p} + 2x_1x_2p_1p_2 + 2x_2x_3p_2p_3 + 2x_3x_1p_3p_1 \\
&L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 = x_1^2\left(p_2^2 + p_3^2\right) + x_2^2\left(p_1^2 + p_3^2\right) + x_3^2\left(p_1^2 + p_2^2\right) + 2i\hbar\vec{r}\cdot\vec{p} - \\
&- 2x_1x_2p_1p_2 - 2x_1x_3p_1p_3 - 2x_2x_3p_2p_3
\end{aligned}
$$

Zbrajanjem ovih dviju jednakosti dobivamo konačan izraz:

$$
\begin{aligned}
(\vec{r}\cdot\vec{p})^2 + L_1^2 + L_2^2 + L_3^2 = \vec{r}^2\vec{p}^2 + i\hbar\vec{r}\cdot\vec{p} \Rightarrow& \\
\Rightarrow \vec{p}^2 = \frac{1}{\vec{r}^2}\left[(\vec{r}\cdot\vec{p})^2 + (\vec{r}\times\vec{p})^2 - i\hbar\vec{r}\cdot\vec{p}\right]&
\end{aligned}
$$

2. **Napišite radijalnu jednadžbu za izotropni harmonički oscilator s potencijalnom energijom $V(r) = \frac{1}{2}m\omega^2r^2$. Kakav je energijski spektar toga oscilatora za stanja s $l = 0$?**

   Rješenje:

   Jednadžba (11) u 8. predavanju za zadani oblik potencijala $V(r)$ ima oblik:

$$
u''(r) + \frac{2m}{\hbar^2}\left[E - \frac{1}{2}m\omega^2r^2 - \frac{\hbar^2l(l+1)}{2mr^2}\right]u(r) = 0
$$

   Za sfernosimetrično stanje s $l = 0$ ova jednadžba ima oblik kao i jednadžba za jednodimenzijski harmonički oscilator. Prema tome očekujemo isti spektar energija. kao i za jednodimenzijski harmonički oscilator. Ali, postoji jedna bitna razlika. Naime, rubni uvjet na funkciju $u(r)$ je $u(0) = 0$. Taj rubni uvjet zadovoljen je samo za Hermiteove polinome neparnoga stupnja, pa prema tome kvantni broj n mora biti neparan, tj. n ćemo zamijeniti s $2n + 1$ u spektru energija jednodimenzijskoga harmoničkoga oscilatora. Dakle, $E_n = \hbar\omega\left(2n + \frac{3}{2}\right)$. Valna funkcija jednaka je $u_n(r) = Ne^{-\frac{\alpha^2}{2}r^2}H_{2n+1}(\alpha r)$, gdje je $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$. Kada ne bismo uzeli u obzir rubni uvjet $u(0) = 0$ onda bismo za najniže stanje $n = 0$ imali energiju $E_0 = \frac{\hbar\omega}{2}$. To stanje pripisujemo kvantnim fluktuacijama. Međutim, nelogično bi bilo da fluktuacije u tri prostorne dimenzije pridonose jednako kao i u jednoj dimenziji. Logično je da osnovno stanje s $n = 0$ ima tri puta veću vrijednost u tri dimenzije u odnosu na energiju u jednoj dimeziji, jednostavno zato što fluktuacije u trima dimezijama imaju tri puta više stupnjeva slobodne od fluktuacija u jednoj dimenziji. Tu nalazimo sličnost s jednoatomnim idealnim plinom. Svaki atom ima prosječnu kinetičku energiju $3\frac{kT}{2}$, zato što svakom stupnju slobodne pripisujemo energiju $\frac{kT}{2}$. U tri se dimenzije atom može gibati u tri nezavisna smjera.

3. **Kakva je valna funkcija izotropnog trodimenzijskog harmoničkog oscilatora za općeniti l?**

Rješenje:
Prije svega istaknimo da se valna funkcija harmoničkoga oscilatora u tri dimezije može lako napisati u kartezijevim koordinatama. Jednostavno imamo tri nezavisna harmonička oscilatora, za svaki prostorni smjer jedan oscilator. Za izotropni oscilator imat ćemo, dakle, valnu funkciju i energiju:

$$\Psi_{n_1,n_2,n_3}(x,y,z) = Ne^{-\frac{\alpha^2 r^2}{2}} H_{n_1}(\alpha x) H_{n_2}(\alpha y) H_{n_3}(\alpha z)$$
$$E_{n_1,n_2,n_3} = \hbar\omega \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) \ , \ n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2...$$

No, funkcija $u(r)$ mora zadovoljavati rubni uvjet $u(0) = 0$. Njezino ponašanje u blizini točke $r = 0$ je takvo da mora zadovoljiti jednadžbu

$$u_0''(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} u_0(r) = 0 \Rightarrow u_0(r) \propto r^{l+1}$$

Zato rješenje $u(r)$ za općeniti l moramo tražiti u obliku $u(r) = r^{l+1} F(r)$, gdje je $F(r)$ funkcija koja ima Taylorov razvoj oko $r = 0$. Ta funkcija zadovoljava jednadžbu

$$F'' + \frac{2(l+1)}{r} F' + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E - \frac{1}{2} m\omega^2 r^2 \right) F = 0$$

Ova se jednadžba razlikuje od Schrödingerove jednadžbe za jednodimenzijski harmonički oscilator samo u članu $\frac{2(l+1)}{r} F'$. No, taj član ne smeta što se tiče metode rješavanja, zato što za sve potencije $F \propto r^n$ izgleda isto kao i član F'', tj oba su člana razmjerna s r^{n-2}. Zato ćemo odmah pretpostaviti oblik $F(r) = e^{-\frac{\alpha^2 r^2}{2}} G(r)$, gdje je $\alpha = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$ i dobiti sljedeću jednadžbu za funkciju $G(r)$:

$$G'' + \left(\frac{2(l+1)}{r} - 2\alpha^2 r \right) G' + \left(k^2 - \alpha^2 (2l+3) \right) G = 0 \ , \ k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

Stavljajući Taylorov razvoj $G(r) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n r^n$, za koeficijente c_n dobivamo rekurzivnu jednadžbu:

$$c_{n+2} = \frac{k^2 - \alpha^2(2n+2l+3)}{(n+2)(n+2l+3)} c_n \ , \ n = 0, 1, 2...$$

U ovoj smo jednadžbi normalno pretpostavili da n može poprimati vrijednosti $0, 1, 2....$ No, rekurzivna formula povezuje koeficijente c_{n+2} i c_n, što znači da se rješenje može prikazati kao linearni spoj Taylorovoga razvoja s parnim potencijama od r i Taylorovoga razvoja s neparnim potencijama od r. Budući da smo ponašanje valne funkcije blizu točke $r = 0$ već izdvojili kao $u_0(r) \propto r^{l+1}$, to znači da moramo pretpostaviti da Taylorov razvoj funkcije $G(r)$ sadrži nulti član, tj. da je $c_0 \neq 0$. U suprotnom bi ponašanje valne funkcije blizu točke $r = 0$ bilo r^{l+1+n_0}, gdje je n_0 potencija prvoga člana u razvoju s koeficijentom različitim od 0. Zbog zadovoljavanja rubnih uvjeta u beskonačnosti, funkcija $G(r)$ mora biti polinom, što znači da svi koeficijenti indeksa većega od određenoga n moraju biti jednaki 0. To znači da mora vrijediti:

$$k^2 = \alpha^2(2n + 2l + 3) \Rightarrow E_{n,l} = \hbar\omega \left(n + l + \frac{3}{2}\right)$$

Budući da ne možemo jednim uvjetom postići da funkcija $G(r)$ bude polinom koji će sadržavati i parne i neparne potencije od r, to znači da moramo uzeti samo parne potencije od r, a za neparne stavimo $c_1 = 0$ i dalje su svi $c_{2n+1} = 0$. Istodobno to znači da broj n u uvjetu kvantizacije mora biti paran. Zato ćemo funkciju $G(r)$ napisati u obliku $G(r) = \sum_{n=0}^{\infty} d_n (r^2)^n$, gdje koeficijenti $d_n = c_{2n}$ zadovoljavaju rekurzivnu formulu

$$d_{n+1} = \frac{k^2 - \alpha^2(4n + 2l + 3)}{(2n + 2)(2n + 2l + 3)} d_n \ , \ n = 0, 1, 2..$$

Na taj način dobivamo valnu funkciju $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R(r) Y_l^m(\theta, \phi) = \frac{u(r)}{r} Y_l^m(\theta, \phi)$ i uvjet kvantizacije:

$$\Psi_{n.l.m}(r, \theta, \phi) = N r^l e^{-\frac{\alpha^2 r^2}{2}} \left(\sum_{j=0}^{n} d_j r^{2j}\right) Y_l^m(\theta, \phi)$$

$$d_{j+1} = \frac{k^2 - \alpha^2(4j + 2l + 3)}{(2j + 2)(2j + 2l + 3)} d_j \ , \ j = 0, 1, 2, ...n$$

$$E_{n,l} = \hbar\omega \left(2n + l + \frac{3}{2}\right) \ , \ n = 0, 1, 2...$$

Vidimo da energija izotropnoga harmoničkoga oscilatora ne ovisi o magnetskom kvantnom broju m i da o broju l ovisi linearno. Zapravo možemo uvesti jedinstveni kvantni broj $N = 2n + l$, tako da imamo spektar energija $E_N = \hbar\omega \left(N + \frac{3}{2}\right)$. Pri tome imamo degeneraciju stanja, zato što za zadani N imamo spektar vrijednosti $n = 0, 1, 2, ... \frac{N}{2}$ i $l = N - 2n$ te $m = -l, -l + 1, ..., l - 1, l$. Naprimjer, za $N = 5$ imamo $n = 0, l = 5$, $n = 1, l = 3$ i $n = 2, l = 1$. Ukupno imamo $2 \cdot 5 + 1 + 2 \cdot 3 + 1 + 2 \cdot 1 + 1 = 21$ valnih funkcija. U izrazu $\frac{N}{2}$ za neparni N uzimamo samo niži cijeli dio, naprimjer za $\frac{5}{2}$ uzimamo 2.