Deveti seminar iz kvantne kemije s rješenjima

1. **Dokažite da vrijedi jednadžba (12) u 9. predavanju.**
   Rješenje:
   U spomenutoj jednadžbi moramo izračunati integral:

$$I_l = \int_0^1 \left(1 - x^2\right)^l dx \ , \ N_{l,l} = \frac{1}{\sqrt{4\pi I_l}}$$

   Ovaj ćemo integral riješit s pomoću parcijalne derivacije, tako da izračunamo rekurzivnu formulu:

$$\begin{aligned} I_l &= \int_0^1 \left(1 - x^2\right)^l dx = \int_0^1 \left(1 - x^2\right)^{l-1} dx - \int_0^2 x^2 \left(1 - x^2\right)^{l-1} dx = \\ &= I_{l-1} + \frac{1}{2}\int_0^1 x \left(1 - x^2\right)^{l-1} d(1 - x^2) = I_{l-1} + \frac{1}{2l}\int_0^2 xd \left(1 - x^2\right)^l = \\ &= I_{l-1} + \frac{1}{2l}\left[x \left(1 - x^2\right)^l \Big|_0^1 - I_l\right] \Rightarrow \\ &\Rightarrow I_l = \frac{2l}{2l+1} I_{l-1} \end{aligned}$$

   Polazeći od očite jednakosti $I_0 = 1$, dobivamo:

$$\begin{aligned} I_1 &= \frac{2}{3} \ , \ I_2 = \frac{4}{5} I_1 = \frac{2 \cdot 4}{3 \cdot 5} = \frac{2^2 \cdot 2!}{(2 \cdot 2 + 1)!!} \ , \ I_3 = \frac{2^3 \cdot 3!}{(2 \cdot 3 + 1)!!} \ldots . \\ I_l &= \frac{2^l \cdot l!}{(2l+1)!!} \Rightarrow N_{l,l} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{(2l+1)!!}{2^l \cdot l!}} \end{aligned}$$

2. **Izračunajte kugline funkcije za p stanje.**
   Rješenje:
   Tražimo kugline funkcije $Y_l^m(\theta, \phi)$ za $l = 1$ (p stanje). Za kuglinu funkciju $Y_1^1(\theta, \phi)$ znamo kako izgleda (vidi jednadžbu (10) u 9. predavanju):

$$Y_1^1(\theta, \phi) = N_{1,1} e^{i\phi} \sin(\theta) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}\sqrt{\frac{3}{2}} e^{i\phi} \sin(\theta)$$

   Djelovanjem operatora $L_- = e^{-i\phi}\left(-\frac{\partial}{\partial\theta} + i \cot(\theta) \frac{\partial}{\partial\phi}\right)$ na funkciju $Y_1^1(\theta, \phi)$ dobit ćemo funkciju $Y_1^0(\theta, \phi)$:

$$Y_1^0(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} L_- Y_1^1(\theta, \phi) = -\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\theta)$$

Funkciju $Y_1^{-1}(\theta, \phi)$ dobit ćemo djelovanjem operatora L_- na funkciju $Y_1^0(\theta, \phi)$:

$$Y_1^{-1}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2}} L_- Y_1^0 = -\frac{1}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{3}{2}} e^{-i\phi} \sin(\theta)$$

3. **Izračunajte energijski spektar vodikova atoma iz jednadžbe (15) u 9. predavanju.**
Rješenje:
Spomenuta jednadžba ima oblik:

$$\rho F'' + \left(2(l+1) - 2\sqrt{-2\lambda}\rho\right) F' + 2\left(1 - \sqrt{-2\lambda}(l+1)\right) F = 0$$

gdje je ρ nezavisna varijabla i sve se derivacije odnose na tu varijablu. Postavljajući Taylorov razvoj $F = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \rho^n$ u tu jednadžbu, dobivamo rekurzivnu formulu:

$$c_{n+1} = -\frac{2(1 - \sqrt{-2\lambda}(l+n+1))}{(n+1)(n+2(l+1))} c_n \ , \ n = 0, 1, 2, ...$$

Da bi ponašanje funkcije F za $\rho \to +\infty$ bilo u skladu s rubnim uvjetima na cijelu valnu funkciju, mora Taylorov red biti prekinut za određeni n, tj. funkcija F mora biti polinom. To povlači sljedeći uvjet:

$$\sqrt{-2\lambda} = \frac{1}{n+l+1} \Rightarrow \lambda = -\frac{1}{2(n+l+1)^2} \ , \ n = 0, 1, 2, ...$$

U jednadžbi (13) u 9. predavanju parametar λ razmjeran je energiji, $\lambda = \frac{\hbar^2}{\mu k^2 e^4} E$. Odavde dobivamo energijski spektar:

$$E = -\frac{\mu k^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{(n+l+1)^2}$$

Vidimo da energijski spektar ovisi o jedinstvenom kvantnom broju $N = n + l + 1$. Budući da se kvantni broj n odnosi na radijalnu jednadžbu, označit ćemo ga kao $n = n_r$, a kvantni broj $N = n + l + 1$ zvat ćemo glavnim kvantnim brojem n, koji može poprimati vrijednosti $n = 1, 2, ...$ Imamo, dakle, energijski spektar:

$$E_n = -\frac{\mu k^2 e^4}{2\hbar^2} \frac{1}{n^2} \ , \ n = n_r + l + 1 = 1, 2, ...$$

koji je degeneriran, tj. za određeni n kvantni broj l može poprimati vrijednosti $l = n - n_r - 1 = 0, 1, .., n-1$. Uz to, za svaki l imamo dodatnu degeneraciju po magnetskom kvantnom broju $m = -l, -l+1, ..., l-1, l$. Svaka je degeneracija energijske razine povezana s nekakvom simetrijom. Za degeneraciju po magnetskom kvantnom broju m znamo da dolazi od sferne simetričnosti potencijalne energije, ali degeneracija po kvantnom broju l nema tako očiti uzrok, tj. nije nam očita simetrija uslijed koje dolazi do te degeneracije. Zato se u relevantnoj literaturi ta degeneracija naziva **slučajnom deneracijom**. U klasičnoj mehanici imamo gravitacijsku silu, kojoj također pripada sfernosimetrična potencijalna energija istoga oblika kao i elektrostatska potencijalna energija, tj. obrnuto je razmjerna udaljenosti r. Znamo da treći Keplerov zakon zapravo kaže da je vektor kutne količine gibanja $\vec{L}$ očuvan, što je očita posljedica sferne simetričnosti potencijalne energije. No, postoji i tzv. Runge-Lentzov vektor, koji je također sačuvan, ali je njegovo značenje manje očito. Možemo reći da je degeneracija po l povezana s Runge-Lentzovim vektorom koji, naravno, u kvantnoj mehanici postaje operatorom. Očuvanost toga vektora matematički se povezuje s vrtnjom u prostoru od četiri dimenzije, što je nama, koji živimo u samo tri prostorne dimenzije, teško predočivo.

4. **Izračunajte sve vlastite funkcije koje pripadaju prvom pobuđenom stanju vodikova atoma.**
Rješenje:
Prvo pobuđeno stanje ima glavni kvantni broj $n = 2$. Tome stanju odgovaraju valne funkcije s $n_r = 0, l = 1$ i $n_r = 1, l = 0$. Imamo ukupno četiri valne funkcije. Oblik tih valnih funkcija je:

$$\Psi_{n,l,m}(r,\theta,\phi) = N_{n.l}\rho^l e^{-\frac{\rho}{n}} F(\rho) Y_l^m(\theta,\phi)\ ,\ \rho = \frac{\mu k e^2}{\hbar^2} r$$

Za stanje s $n_r = 0, l = 1$, funkcija F mora biti konstantna, pa ju možemo podvesti pod konstantu normiranja. Tako imamo valne funkcije:

$$\Psi_{2,1,m} = N_{2,1}\rho e^{-\frac{\rho}{2}} Y_1^m(\theta,\phi)\ ,\ m = -1, 0, 1$$

Za stanje s $n_r = 1, l = 0$, funkcija F mora biti linearna, tj. $F = c_0 + c_1\rho = c_0\left(1 - \frac{\rho}{2}\right)$ (pogledajte rekurzivnu formulu za koeficijente c_{n_r}). Koeficijent c_0 možemo podvesti pod normalizacijsku konstantu, kao i funkcju $Y_0^0(\theta,\phi) = konst.$. Tako dobivamo valnu funkciju:

$$\Psi_{2,0,0} = N_{2,0}\left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\frac{\rho}{2}}$$

Pri normiranju valnih funkcija moramo uzeti u obzir odnos između varijabli ρ i r. Naime, volumni element integracije razmjeran sadrži dio $r^2 dr = \left(\frac{\hbar^2}{\mu k e^2}\right)^3 \rho^2 d\rho$. Kutni dio volumnoga elementa ostaje nepromijenjen i odnosi se na normiranje kuglinih funkcija, za koje pretpostavljamo da su već normirane. Tako dobivamo sljedeće konstante normiranja:

$$\int_0^\infty r^2 dr \int d\Omega \left|\Psi_{2,1,m}(r,\theta\phi)\right|^2 = 1 \Rightarrow |N_{2,1}|^2 \left(\frac{\hbar^2}{\mu k e^2}\right)^3 \int_0^\infty \rho^4 e^{-\rho} d\rho = 1$$

$$|N_{2,1}|^2 \left(\frac{\hbar^2}{\mu k e^2}\right)^3 \cdot 24 = 1$$

$$N_{2,1} = \left(\frac{\mu k e^2}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{24}}$$

$$\int_0^\infty r^2 dr \int d\Omega \left|\Psi_{2,0,0}(r,\theta\phi)\right|^2 = 1$$

$$\Rightarrow |N_{2,0}|^2 \left(\frac{\hbar^2}{\mu k e^2}\right)^3 \int_0^\infty \rho^2 \left(1 - \frac{\rho}{2}\right)^2 e^{-\rho} d\rho = 1$$

$$\Rightarrow |N_{2,0}|^2 \left(\frac{\hbar^2}{\mu k e^2}\right)^3 \cdot 2 = 1 \Rightarrow N_{2,0} = \left(\frac{\mu k e^2}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{2}}$$

U ovim smo izračunima iskoristili formulu $\int_0^\infty x^n e^{-x} dx = n!$.