Zadatak 1.

Elektron se nalazi u kvadratnoj neprobojnoj dvodimenzijskoj kutiji širine *a,* smještenoj u području $0 \leq x \leq a$, $0 \leq y \leq a$
U kutiji postoji potencijalno polje oblika

$$V(x, y) = \frac{V_0}{a^2}\left(x^2 + b\, y\right)$$

Smatrajući potencijalno polje smetnjom, izračunajte u prvom redu računa smetnje pomak energijske razine osnovnog i prvog pobuđenog stanja elektrona.

Rješenje:

Valne funkcije osnovnog i prvog pobuđenog stanja elektrona kada nema potencijalnog polja su

$$\Psi_{11}(x, y) = \frac{2}{a}\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{\pi y}{a}\right)$$

$$\Psi_{12}(x, y) = \frac{2}{a}\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{2\pi y}{a}\right)$$

$$\Psi_{21}(x, y) = \frac{2}{a}\sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{\pi y}{a}\right)$$

a energije su

$$E_{11} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{m a^2} \quad , \quad E_{12} = E_{21} = \frac{5 \hbar^2 \pi^2}{2 m a^2}$$

Pobuđeno stanje je, dakle, dvostruko degenerirano.

U prvom redu računa smetnje energija osnovnog stanja će se pomaknuti za

$$E_{11}^{(1)}=\langle 11|V|11\rangle=\frac{4V_0}{a^4}\int_0^a\int_0^a \sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)\sin^2\left(\frac{\pi y}{a}\right)\left(x^2+by\right)dx\,dy=$$

$$=2V_0\int_0^1 x^2\sin^2(\pi x)\,dx+\frac{2V_0 b}{a}\int_0^1 y\sin^2(\pi y)\,dy=$$

$$=V_0\left(\frac{1}{3}-\frac{1}{2\pi^2}+\frac{b}{2a}\right)$$

Prvo pobuđeno stanje je dvostruko degenerirano, pa prema tome energijski pomak u prvom redu računa smetnje moramo izračunati iz sekularne jednadžbe. Da bismo imali razvidniji način pisanja, stanje $|12\rangle$ (s valnom funkcijom $\Psi_{12}(x,y)$) pisat ćemo kao $|1\rangle$, a stanje $|21\rangle$ (s valnom funkcijom $\Psi_{21}(x,y)$) kao $|2\rangle$. Tada imamo

$$V_{11}\equiv\langle 1|V|1\rangle=\int_0^a\int_0^a \Psi_{12}^2(x,y)V(x,y)\,dx\,dy=V_0\left(\frac{1}{3}-\frac{1}{2\pi^2}+\frac{b}{2a}\right)$$

$$V_{12}\equiv\langle 1|V|2\rangle=\int_0^a\int_0^a \Psi_{12}(x,y)\Psi_{21}(x,y)V(x,y)\,dx\,dy=0$$

$$V_{21}\equiv\langle 2|V|1\rangle=0$$

$$V_{22}\equiv\langle 2|V|2\rangle=\int_0^a\int_0^a \Psi_{21}^2(x,y)V(x,y)\,dx\,dy=V_0\left(\frac{1}{3}-\frac{1}{8\pi^2}+\frac{b}{2a}\right)$$

Sekularna jednadžba ima oblik (najjednostavniji netrivijalni)

$$\left\| \begin{matrix} E_{21}^{(1)} - V_{11} & 0 \\ 0 & E_{21}^{(1)} - V_{22} \end{matrix} \right\| = 0$$

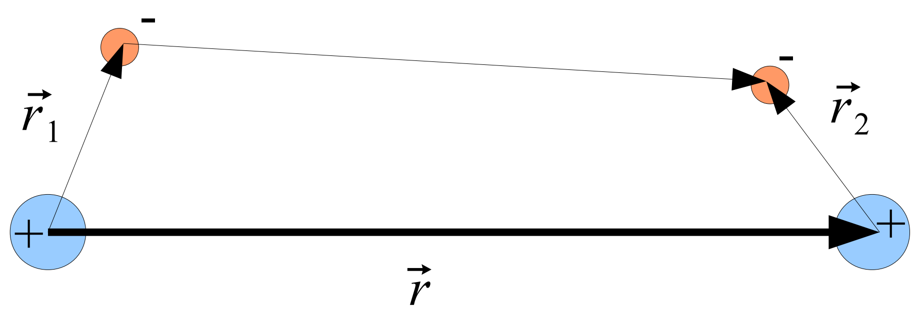
Dakle, prvi pobuđeno, degenerirano stanje, cijepa se na dva stanja, kojih su energije u prvom redu računa smetnje zadane sekularnom jednadžbom.

Zadatak 2.

Dva vodikova atoma, kada su jako udaljeni jedan od drugoga, nalaze se u svojim osnovnim stanjima. Zamislimo da atome polako približavamo jedan k drugome. Opišite promjenu ukupne energije sustava s pomoću računa smetnje.

Rješenje:

Na slici su prikazani atomi.



Nesmetani hamiltonijan je

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\vec{\nabla}_1^2 + \vec{\nabla}_2^2 - k\frac{e^2}{r_1} - k\frac{e^2}{r_2}\right)$$

Ovaj hamiltonijan opisuje dva posve nezavisna vodikova atoma. Svaki atom ima "svoga" elektrona. Smetnja tome dolazi od toga što svaki elektron "osjeća" jezgru onog drugog atoma i što se elektroni međusobno odbijaju. K tomu još moramo pribrojiti odbijanje jezgara, a njihove kinetičke energije ćemo zanemariti. Dakle, smetnja je:

$$V = k e^2\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}_1|} - \frac{1}{|\vec{r}+\vec{r}_2|} + \frac{1}{|\vec{r}+\vec{r}_2-\vec{r}_1|}\right)$$

Nesmetane valne funkcije su jednostavno umnošci valnih funkcija atoma. Za osnovno stanje to je

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{100}(\vec{r}_1)\,\psi_{100}(\vec{r}_2)$$

Prvi red računa smetnje dat će 0. Zašto?
Pokazati na ploči !
Da bi se dobila energija međudjelovanja, moramo u računu smetnje ići barem do drugog reda. Nadalje, da bismo pojednostavnili račun i dobili barem najvažniji dio toga međudjelovanja za dovoljno velike udaljenosti među atomima, smetnju ćemo razviti u Taylorov red.

$$V \approx k \frac{e^2}{2r^3} \left[(\vec{n} \cdot (\vec{r}_2 - \vec{r}_1))^2 - (\vec{n} \cdot \vec{r}_1)^2 - (\vec{n} \cdot \vec{r}_2)^2 - (\vec{r}_2 - \vec{r}_1)^2 + r_1^2 + r_2^2 \right]$$

Ovdje smo uzeli najniži neiščezavajući dio Taylorovog razvoja potencijala smetnje po omjerima

$$\frac{r_1}{r}, \frac{r_2}{r}$$

gdje je $\vec{n} = \frac{\vec{r}}{r}$

Drugi red računa smetnje sadrži kvadrat matričnih elemenata smetnje, a svaka druga energija je viša od energije osnovnog stanja. Iz svega toga zaključujemo da će energija međudjelovanja padati sa 6-tom potencijom udaljenosti među atomima i da će biti privlačna.
Dobili smo (donekle) kvantitativni opis van der Waalsove sile između atoma.
Potankosti računa prikazati na ploči!