SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
Zavod za fiziku

Drugi pismeni kolokvij iz kvantne kemije

23. siječnja 2012.

1. Elektron se u vodikovu atomu nalazi u osnovnom stanju. Izračunajte neodređenost $\Delta r = \sqrt{\langle r^2\rangle - \langle r\rangle^2}$ udaljenosti elektrona od jezgre. Zagradama $\langle ...\rangle$ označena je prosječna vrijednost veličine unutar zagrada.

   Rješenje:

   Normirana je valna funkcija elektrona jednaka:

   $$\Psi(r,\theta,\phi) = \sqrt{\frac{1}{\pi a^3}}e^{-\frac{r}{a}}$$

   gdje je a Bohrov polumjer. Dobivamo:

   $$\langle r\rangle = 4\pi\frac{1}{\pi a^3}\int_0^{+\infty} e^{-\frac{2r}{a}}r^3dr = \frac{a}{4}\int_0^{+\infty} e^{-x}x^3dx = \frac{3}{2}a$$

   $$\langle r^2\rangle = 4\pi\frac{1}{\pi a^3}\int_0^{+\infty} e^{-\frac{2r}{a}}r^4dr = \frac{a^2}{8}\int_0^{+\infty} e^{-x}x^4dx = 3a^2$$

   $$\Delta r = \sqrt{3a^2 - \frac{9}{4}a^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a \approx 46\,pm$$

   Ovdje smo iskoristili zamjenu varijabli $r = \frac{a}{2}x$ i jednakost:

   $$\int_0^{+\infty} e^{-x}x^n dx = n!.$$

2. Neka je $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ operator ukupnoga spina elektrona u vodikovu atomu, gdje je $\vec{L}$ operator kutne količine gibanja elektrona, a $\vec{S}$ je operator spina elektrona. Napišite valnu funkciju drugog pobuđenog stanja elektrona s $J = \frac{3}{2}, J_z = \frac{3}{2}$ i $L = 2$.

   Rješenje:

   Glavni kvantni broj $n = 3$ isti je za sva stanja. Prema tome, radijalni dio valne funkcije $R_{3,2}(r)$ isti je za sva stanja. Označimo s $|2,M\rangle$ vlastita stanja operatora $\vec{L}^2$, L_z (to su kugline funkcije $Y_2^M(\theta,\phi)$), a s $|\uparrow\rangle$ i $|\downarrow\rangle$ označimo dva spinska stanja. Također označimo s $\left|\frac{3}{2},M\right\rangle$ vlastita stanja operatora $\vec{J}^2$, J_z. Sada imamo:

   $$\left|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle = a\,|2,2\rangle\,|\downarrow\rangle + b\,|2,1\rangle\,|\uparrow\rangle$$

gdje su a , b određeni koeficijenti. Njih određujemo iz uvjeta $J_+ \left|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle = 0$ i uvjeta normiranja $| a |^2 + | b |^2 = 1$. Tako dobivamo:

$$J_+ \left|\frac{3}{2},\frac{3}{2}\right\rangle = a\,|2,2\rangle\,|\uparrow\rangle + 2b\,|2,2\rangle\,|\uparrow\rangle = (a+2b)\,|2,2\rangle\,|\uparrow\rangle$$

Mora, dakle vrijediti $b = -\frac{a}{2}$ odnosno (do na proizvoljni množitelj $e^{i\varphi}$) $a = \frac{2}{\sqrt{5}}$, $b = -\frac{1}{\sqrt{5}}$. U računu smo iskoristili sljedeće jednakosti:

$$L_+\,|2,2\rangle = 0\ ,\ \ L_+\,|2,1\rangle = \sqrt{2(2+1)-1(1+1)}\,|2,2\rangle = 2\,|2,2\rangle$$

$$S_+\,|\uparrow\rangle = 0\ ,\ \ S_+\,|\downarrow\rangle = \sqrt{\frac{1}{2}\left(1+\frac{1}{2}\right)-\left(-\frac{1}{2}\right)\left(1-\frac{1}{2}\right)}\,|\uparrow\rangle = |\uparrow\rangle$$

Konačno, tražena valna funkcija ima oblik:

$$\Psi_{\frac{3}{2},\frac{3}{2}}(r,\theta,\phi) = R_{3,2}(r)\frac{1}{\sqrt{5}}\left[Y_2^2(\theta,\phi)\,|\downarrow\rangle - 2Y_2^1(\theta,\phi)\,|\uparrow\rangle\right]$$

Za radijalnu funkciju vrijedi uvjet normiranja $\int\limits_0^{+\infty} R_{3,2}^2(r) r^2 dr = 1$.

3. Elektron se nalazi unutar jednodimenzijske neprobojne potencijalne jame širine $0 \le x \le a$. Na njega djeluje gravitacijska sila s potencijalnom energijom $V(x) = mgx$. Ako $V(x)$ shvatimo kao smetnju, izračunajte pomak energije osnovnoga stanja elektrona u prvom redu računa smetnje. Za vrijednost g uzmite $g = 9,81\,ms^{-2}$, a za širinu jame $a = 0,5\,nm$.

Rješenje:

Pomak energije u prvom redu računa smetnje jednak je prosječnoj vrijednosti potencijala smetnje. Valna je funkcija osnovnoga stanja nesmetanoga problema jednaka:

$$\Psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$$

Prema tome pomak energije ΔE_1 jednak je:

$$\Delta E_1 = \frac{2}{a}\int\limits_0^a mgx\sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)dx = \frac{2amg}{\pi^2}\int\limits_0^\pi x\sin^2(x)dx =$$

$$= \frac{amg}{\pi^2}\int\limits_0^\pi x(1-\cos(2x))dx = \frac{amg}{\pi^2}\left(\frac{\pi^2}{2} - \frac{1}{2}x\sin(2x)\Big|_0^\pi + \int\limits_0^\pi \sin(2x)dx\right) =$$

$$= \frac{mga}{2} \approx 2,23\cdot 10^{-39}\,J = 1,39\cdot 10^{-20}\,eV$$

Ovo je premali pomak u energiji da bismo mogli reći da gravitacijsko polje Zemlje ima mjerljiv utjecaj na elektronske energije.

4. Primjenon Hellmann-Feynmanovoga teorema pokažite da energija stanja vodikova atoma raste s porastom vrijednosti kutne količine gibanja elektrona L.

   Rješenje:

   Hamiltonijan H jednak je;

   $$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right) - \frac{e'^2}{r} + \frac{\hbar^2}{2mr^2}L(L+1)$$

   Po Hellmann-Feynmanovom teoremu mora vrijediti:

   $$\frac{\partial E}{\partial L} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial L} \right\rangle = \left\langle \frac{\hbar^2}{2mr^2}(2L+1) \right\rangle > 0$$

   Naime, izraz unutar zagrada $\langle .. \rangle$ sigurno je uvijek pozitivan, pa onda mora biti pozitivna i njegova prosječna vrijednost. Dakle, energija je E sigurno monotono rastuća funkcija u ovisnosti o L. Postavlja se pitanje zašto energija E raste s porastom od L kada E uopće ne ovisi eksplicitno o L, nego samo o glavnom kvantnom broju n? Odgovor se nalazi u činjenici što odabir broja L nuždno povlači ograničenje na glavni broj n. Naime, mora biti $n \geq L+1$ da bismo mogli imati degeneraciju $L = 0, 1, ..., n-1$. To zapravo znači da porast od L povlači i porast od n, tj. porast energije.

5. Metodom varijacije nađite energiju osnovnoga stanja čestice mase m u jednodimenzijskom potencijalnom polju:

   $$V(x) = \begin{cases} +\infty & \text{za } x < 0 \\ F_0 x & \text{za } x \geq 0 \end{cases}$$

   Za probnu valnu funkciju uzmite $\Psi(x) = Nxe^{-\alpha x}$, gdje je α varijacijski parametar.

   Rješenje:

   Energija E čestice jednaka je:

   $$E = \int_0^{+\infty} dx \left[\frac{\hbar^2}{2m}\left|\frac{d\Psi}{dx}\right| + F_0 x |\Psi|^2\right]$$

   Valnu funkciju moramo normirati:

   $$N^2 \int_0^{+\infty} x^2 e^{-2\alpha x} dx = \frac{N^2}{8\alpha^3}\int_0^{+\infty} x^2 e^{-x} dx = \frac{N^2}{4\alpha^3} = 1 \Longrightarrow N^2 = 4\alpha^3$$

   Sada je energija E jednaka

   $$\begin{aligned} E(\alpha) &= 4\alpha^3 \int_0^{+\infty} dx \left[\frac{\hbar^2}{2m}(1-\alpha x)^2 e^{-2\alpha x} + F_0 x^3 e^{-2\alpha x}\right] = \\ &= 2\alpha^2 \int_0^{+\infty} dx \left[\frac{\hbar^2}{2m}\left(1 - \frac{1}{2}x\right)^2 e^{-x} + \frac{F_0}{8\alpha^3} x^3 e^{-x}\right] = \\ &= \frac{3F_0}{2\alpha} + \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m} \end{aligned}$$

Minimizacija funkcije $E(\alpha)$:

$$\frac{dE(\alpha)}{d\alpha} = -\frac{3F_0}{2\alpha^2} + \frac{\hbar^2\alpha}{m} = 0 \Longrightarrow \alpha = \sqrt[3]{\frac{3mF_0}{2\hbar^2}}$$

Vrijednost energije u minimumu je:

$$E(\alpha) = \frac{3F_0}{2}\sqrt[3]{\frac{2\hbar^2}{3mF_0}} + \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3mF_0}{2\hbar^2}\right)^{\frac{2}{3}} = \sqrt[3]{\left(\frac{3}{2}\right)^5}\left(\frac{F_0^2\hbar^2}{m}\right)^{\frac{1}{3}} \approx 1,965556\left(\frac{F_0^2\hbar^2}{m}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Egzaktna je vrijednost energije jednaka $E \approx 1,856\left(\frac{F_0^2\hbar^2}{m}\right)^{\frac{1}{3}}$.