Prvi pismeni kolokvij iz kvantne kemije

24. studeni 2021.

1. Valna funkcija čestice u jednoj prostornoj dimenziji ima oblik $\Psi(x) = N\frac{1}{x^2+a^2}$, gdje je a određeni parametar. Izračunajte:

   a) konstantu normiranja N. Poznata je vrijednost integrala $\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{(1+x^2)^2} = \frac{\pi}{2}$.

   b) prosječne vrijednosti operatora položaja i operatora količine gibanja.

   c) gustoću vjerojatnosti da se čestica nalazi u okolini točke $x = a$, ako je $a = 1\,nm$.

   Rješenje:

   a)

   $$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x)|^2\,dx = |N|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dx}{(x^2+a^2)^2} = |N|^2 \frac{1}{a^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{du}{(1+u^2)^2} =$$
   $$= \frac{|N|^2}{a^3}\frac{\pi}{2} = 1 \Longrightarrow N = e^{i\phi}\sqrt{\frac{2a^3}{\pi}}$$

   U izračunavanju integrala uporabili smo zamjenu varijable $x = a \cdot u$. Konstanta normiranja, a time i sama valna funkcija, određena je do na proizvoljnu fazu ϕ.

   b) Ovo je najlakši dio zadatka, zato što se iz činjenice parnosti valne funkcije, $\Psi(-x) = \Psi(x)$, može zaključiti da će funkcije $x\Psi(x)$ i $\frac{d}{dx}\Psi(x)$ biti neparne, tj. za njih će vrijediti jednakost $f(-x) = -f(x)$, gdje je $f(x)$ svaka od navedenih dviju funkcija. Kada se te funkcije pomnože s parnom valnom funkcijom $\Psi^*(x)$ rezultat će biti neparna funkcija. Integral neparne funkcije po cijelom prostornom intervalu iščezava. Dakle, vrijede jednakosti $\langle x \rangle = 0$ i $\langle p \rangle = 0$.

   c) Gustoća vjerojatnosti $\rho(x)$ jednaka je absolutnom kvadratu valne funkcije, $\rho(x) = |\Psi(x)|^2$. Uvrštavanjem $x = a$ dobivamo:

   $$\rho(a) = \frac{2a^3}{\pi}\frac{1}{4a^4} = \frac{1}{2\pi a} \approx 0,159\ (nm)^{-1}$$

2. Elektron se nalazi unutar jednodimenzijske beskonačno duboke potencijalne jame stranice $a = 1\,nm$. Stanje elektrona u početnom trenutku opisano je valnom funkcijom

   $$\Psi(x,0) = \sqrt{\frac{2}{a}}\left[c_1 \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + c_2 \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\right]$$

a) Navedite valnu funkciju elektrona u proizvoljnom trenutku vremena t.

b) Izračunajte prosječnu energiju elektrona ako vrijedi jednakost $c_2 = 2ic_1$, gdje je i imaginarna jedinica.

Rješenje:

a) Riječ je o linearnom spoju vlastitih valnih funkcija $\Psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)$ i $\Psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right)$ operatora energije za česticu unutar jednodimenzijske neprobojne kutije širine a. Te su funkcije ortonormirane, i pripadaju im energije $E_1 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \cdot 1^2 \approx 0,377\, eV$ odnosno $E_2 = \frac{\hbar^2\pi^2}{2ma^2} \cdot 2^2 \approx 1,508\, eV$. Valna funkcija, koja je rješenje vremenski ovisne Schrödingerove jednadžbe, u svakom trenutku $t \geq 0$ jednaka je

$$\Psi(x,t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \left[c_1 e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right) + c_2 e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}} \sin\left(\frac{2\pi x}{a}\right) \right]$$

Da bi valna funkcija $\Psi(x,t)$ bila normirana u svakom trenutku, mora vrijediti jednakost $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$.

b) Valne funkcije $\Psi_1(x)$ i $\Psi_2(x)$ su ortonormirane, i vlastite su valne funkcije operatora energije $\hat{H}$, pa zato vrijedi jednakost $\left\langle \hat{H} \right\rangle = = \langle E \rangle = |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2$. Uvrstimo li zadanu jednakost $c_2 = 2ic_1$ u uvjet normiranja, dobit ćemo jednakost $|c_1|^2 + 4|c_1|^2 = 5|c_1|^2 = 1$, iz čega slijedi $|c_1|^2 = \frac{1}{5}$, odnosno $|c_2|^2 = \frac{4}{5}$. Prosječna energija jednaka je $\langle E \rangle = \frac{E_1 + 4E_2}{5} \approx 1,28\, eV$.

3. Imamo operatore $A = x^2 \frac{d}{dx} + \frac{1}{x^2}$ i $B = \frac{1}{x^2}\frac{d}{dx} + x^2$. Izračunajte komutator $C = [A, B]$.

Rješenje:

$$\begin{aligned}
Af(x) &= x^2 f' + \frac{f}{x^2} = g(x) \\
Bf(x) &= \frac{f'}{x^2} + x^2 f = h(x) \\
g' &= x^2 f'' + 2xf' + \frac{f'}{x^2} - \frac{2f}{x^3} \\
h' &= \frac{f''}{x^2} - \frac{2f'}{x^3} + x^2 f' + 2xf \\
ABf(x) &= Ah(x) = x^2 h' + \frac{h}{x^2} = f'' - \frac{2f'}{x} + x^4 f' + 2x^3 f + \frac{f'}{x^4} + f \\
BAf(x) &= Bg(x) = \frac{g'}{x^2} + x^2 g = f'' + \frac{2f'}{x} + \frac{f'}{x^4} - \frac{2f}{x^5} + x^4 f' + f \\
(AB - BA)f(x) &= Ah(x) - Bg(x) = -\frac{4}{x} f' + 2\left(x^3 + \frac{1}{x^5}\right) f \Longrightarrow \\
\Longrightarrow [A, B] &= -\frac{4}{x}\frac{d}{dx} + 2\left(x^3 + \frac{1}{x^5}\right)
\end{aligned}$$

4. Iz otvora elektronskoga „topa“ izlijeće 10^{10} elektrona u sekundi. Svaki se elektron giba slobodno po pravcu brzinom $v = 3\cdot 10^6\, ms^{-1}$. Elektroni nalijeću na potencijalnu zaprjeku visine $V_0 = 0,3\, eV$ i širine $a = 2\, nm$. Koliko će se elektrona u jednoj sekundi odbiti od zaprjeke?

   Rješenje:
   Kinetička energija jednoga elektrona u snopu jednaka je $E = \frac{mv^2}{2} = 4,095\cdot 10^{-18}\, J = 25,59575\, eV$, što znači da je energija upadnoga elektrona viša od visine barijere. U takvom slučaju koeficijent refleksije R jednak je:

$$
\begin{aligned}
R &= \frac{\sin^2(Ka)}{\sin^2(Ka) + \left(\frac{2Kk}{k^2-K^2}\right)^2} \\
Ka &= \sqrt{\frac{2m(E-V_0)\,a^2}{\hbar^2}} \approx 51,5 \\
ka &= \sqrt{\frac{2mEa^2}{\hbar^2}} \approx 51,8 \\
\left(\frac{2Kk}{k^2-K^2}\right)^2 &= \left(\frac{2\sqrt{E\,(E-V_0)}}{V_0}\right)^2 = 4\left(\frac{E}{V_0}\right)\left(\frac{E}{V_0}-1\right) = 28771,640625 \\
\sin^2(Ka) &\approx 0,891 \\
R &\approx 3,1\cdot 10^{-5}
\end{aligned}
$$

   Broj odbijenih elektrona u jednoj sekundi jednak je $R\cdot 10^{10} \approx 3,1\cdot 10^5$.

5. Jednodimenzijski harmonički oscilator u drugom pobuđenom stanju ima energiju $E_2 = 2\, eV$.

   a) Izračunajte prosječnu vrijednost operatora fizičke veličine $x^2p^2 - \alpha^2 p^2 x^2$ u prvom pobuđenom stanju, gdje je α određeni broj.

   b) Ako oscilator ima masu $m = 1,6\cdot 10^{-26}\, kg$, izračunajte prosječnu vrijednost kvadrata količine gibanja oscilatora, $\langle p^2 \rangle$, u osnovnom stanju.

   Rješenje:

   a) Spomenuti operator pripada fizičkoj veličini, što znači da taj operator mora biti hermitski. Budući da su operatori položaja i količine gibanja hermitski operatori, to znači da broj α mora zadovoljavati jednakost $\alpha^2 = -1$. Prosječnu vrijednost operatora $A = x^2p^2 + p^2x^2$ možemo izračunati u abstraktnom Hilbertovom prostoru u kojemu ortonormiranu bazu čine vektori $|n\rangle$, gdje n opisuje broj kvanata, i može poprimiti vrijednosti $n = 0,\ 1\ 2 \ldots$ Vektori $|n\rangle$, $n = 0\ 1\ 2 \ldots$ vlastiti su vektori hamiltonijana harmoničkog oscilatora. U tom prostoru djeluju operatori poništenja a i stvaranja $a^\dagger$ na sljedeći način:

$$a\,|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle \ ,\ a^\dagger\,|n\rangle = \sqrt{n+1}\,|n+1\rangle$$

   Operatori položaja x i količine gibanja p povezani su s operatorima stvaranja i poništenja na sljedeći način:

$$x = x_0\left(a + a^\dagger\right) \ ,\ p = -i\frac{\hbar}{2x_0}\left(a - a^\dagger\right) \ ,\ x_0 = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}$$

Izrazimo operator A s pomoću operatora stvaranja i poništenja:

$$
\begin{aligned}
x^2p^2 &= -\frac{\hbar^2}{4}\left(\left(a+a^\dagger\right)^2\left(a-a^\dagger\right)^2\right) = \\
&= -\frac{\hbar^2}{4}\left(\left(a^2+aa^\dagger+a^\dagger a+{a^\dagger}^2\right)\left(a^2-aa^\dagger-a^\dagger a+{a^\dagger}^2\right)\right) = \\
&= -\frac{\hbar^2}{4}\Big(a^4-a^3a^\dagger-a^2a^\dagger a+a^2{a^\dagger}^2+aa^\dagger a^2-aa^\dagger aa^\dagger-a{a^\dagger}^2a+ \\
&+ a{a^\dagger}^3+a^\dagger a^3-a^\dagger a^2a^\dagger-a^\dagger aa^\dagger a+a^\dagger a{a^\dagger}^2+{a^\dagger}^2a^2-{a^\dagger}^2aa^\dagger \\
&- {a^\dagger}^3a+{a^\dagger}^4\Big) \\
p^2x^2 &= -\frac{\hbar^2}{4}\left(\left(a-a^\dagger\right)^2\left(a+a^\dagger\right)^2\right) = \\
&= -\frac{\hbar^2}{4}\left(\left(a^2-aa^\dagger-a^\dagger a+{a^\dagger}^2\right)\left(a^2+aa^\dagger+a^\dagger a+{a^\dagger}^2\right)\right) = \\
&= -\frac{\hbar^2}{4}\Big(a^4+a^3a^\dagger+a^2a^\dagger a+a^2{a^\dagger}^2-aa^\dagger a^2-aa^\dagger aa^\dagger-a{a^\dagger}^2a- \\
&- a{a^\dagger}^3-a^\dagger a^3-a^\dagger a^2a^\dagger-a^\dagger aa^\dagger a-a^\dagger a{a^\dagger}^2+{a^\dagger}^2a^2+{a^\dagger}^2aa^\dagger \\
&+ {a^\dagger}^3a+{a^\dagger}^4\Big)
\end{aligned}
$$

Prvo pobuđeno stanje harmoničkog oscilatora predočeno je vektorom $|1\rangle$. Budući da trebamo izračunati samo dijagonalni matrični element $\langle 1|A|1\rangle$, iz gornjih izraza trebamo izdvojiti samo one članove koji sadrže jednak broj operatora stvaranja i poništenja. Naprimjer, $\langle 1|a^4|1\rangle = \langle 1|a{a^\dagger}^3|1\rangle = itd. = 0$ zato što navedeni umnožci operatora sadrže nejednak broj operatora stvaranja i poništenja. Tako dobivamo sljedeću jednakost:

$$
\begin{aligned}
\langle 1|x^2p^2+p^2x^2|1\rangle &= -\frac{\hbar^2}{4}\langle 1|2a^2{a^\dagger}^2-2aa^\dagger aa^\dagger-2a{a^\dagger}^2a-2a^\dagger a^2a^\dagger- \\
&- 2a^\dagger aa^\dagger a+2{a^\dagger}^2a^2|1\rangle = \\
&= -\frac{\hbar^2}{2}(6-4-2-4-1) = \frac{5\hbar^2}{2}
\end{aligned}
$$

U predhodnoj smo jednadžbi upotrijebili pravila djelovanja operatora stvaranja i poništenja, kako je to prije navedeno. Naprimjer,

$$
\begin{aligned}
\langle 1|a^2{a^\dagger}^2|1\rangle &= \langle 1|a^2a^\dagger\sqrt{2}|2\rangle = \langle 1|a^2\sqrt{2}\sqrt{3}|3\rangle = \\
&= \langle 1|a\sqrt{3}\sqrt{2}\sqrt{3}|2\rangle = \langle 1|\sqrt{2}\sqrt{3}\sqrt{2}\sqrt{3}|1\rangle = \\
&= 6\langle 1\mid 1\rangle = 6 \\
\langle 1|aa^\dagger aa^\dagger|1\rangle &= \sqrt{2}\langle 1|aa^\dagger a|2\rangle = \sqrt{2}\sqrt{2}\langle 1|aa^\dagger|1\rangle = \\
&= \sqrt{2}\sqrt{2}\sqrt{2}\langle 1|a|2\rangle = \sqrt{2}\sqrt{2}\sqrt{2}\sqrt{2}\langle 1\mid 1\rangle = \\
&= 4\langle 1\mid 1\rangle = 4\ itd.
\end{aligned}
$$

b) Prosječna vrijednost operatora p^2 u osnovnom stanju jednaka je matričnom elementu $\langle 0|p^2|0\rangle$. Taj matrični element možemo izračunati na isti način kao i u predhodnom podzadatku. Izrazimo operator p^2 s pomoću operatora stvaranja i poništenja i zadržimo samo one umnožke koji sadrže jednak broj operatora stvaranja i poništenja. Tako dobivamo:

$$\begin{aligned} \langle 0| p^2 |0\rangle &= -\frac{\hbar^2}{4x_0^2} \langle 0| - aa^\dagger - a^\dagger a |0\rangle = \\ &= \frac{\hbar^2}{4x_0^2} = \frac{m\hbar\omega}{2} \end{aligned}$$

Frekvenciju ω izračunamo iz poznate energije drugog pobuđenog stanja $E_2 = \hbar\omega\left(2 + \frac{1}{2}\right) = 2\, eV$, iz čega slijedi $\hbar\omega = \frac{4}{5}\, eV = 1,28 \cdot 10^{-19}\, J$. Tako dobivamo konačni rezultat:

$$\langle 0| p^2 |0\rangle = 1,024 \cdot 10^{-45}\, kg^2 m^2 s^{-2}$$