Zadatci iz kvantne kemije s riješenim primjerima

1. **Elektron se nalazi u dvodimenzionalnoj kvadratnoj neprobojnoj kutiji stranice $a = 1nm$. Nađite energetske razine elektrona i pripadajuće valne funkcije.**

   Rješenje: Stacionarna Schrödingerova jednadžba je:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\left(\frac{\partial^2\psi(x,y)}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi(x,y)}{\partial y^2}\right)=E\psi(x,y)\,.$$

   Ako kutiju smjestimo u interval $x \in [0,a]$, $y \in [0,a]$ onda su rubni uvjeti na valnu funkciju:

$$\psi(0,y)=\psi(a,y)=0\ \forall\, y \ \text{ i }\ \psi(x,0)=\psi(x,a)=0\ \forall\, x$$

   Valnu funkciju $\psi(x,y)$ možemo napisati u obliku umnoška $\psi(x,y)=f(x)g(y)$, budući da Schrödingerova jednadžba sadrži samo zbroj dvaju operatora– prvi, koji djeluje samo na koordinatu x i drugi koji djeluje samo na koordinatu y. Uz navedene rubne uvjete, i uvjet normalizacije:

$$\int_0^a dx\int_0^a dy\,|\psi(x,y)|^2=1$$

   dobivamo:

$$\begin{aligned} E\equiv E_{nm} &= \tfrac{\hbar^2\pi^2}{2m_ea^2}\left(n^2+m^2\right)\ , \\ \psi_{nm}(x,y) &= \tfrac{2}{a}\sin\left(\tfrac{n\pi x}{a}\right)\sin\left(\tfrac{m\pi y}{a}\right)\ , \\ n,m &= 1,2,... \end{aligned}$$

   Očito je da su energetske razine elektrona invarijantne na uzajamnu zamjenu kvantnih brojeva n,m, dok pripadajuća valna funkcija nije invarijantna na tu zamjenu, osim ako $n=m$. To znači da su energetske razine općenito degenerirane, tj. jednoj energetskoj razini za $n \neq m$ pripadaju barem dvije različite valne funkcije. Ta degeneracija je posljedica simetrije potencijala tj. oblika neprobojne kutije. Ako kutiju zakrenemo za $\pi/2$ oko osi z koja prolazi središtem kutije, oblik kutije će ostati isti.

2. **Nađite energiju elektrona iz prethodnog zadatka u najnižem trostruko degeneriranom stanju.** *Odgovor:* $18.8\,eV$

3. **Osnovno stanje, prema navedenim izrazima za valne funkcije i energije, nije degenerirano. Nađite sljedeće nedegenerirano stanje i izračunajte energiju elektrona u tom stanju.** *Odgovor:* $3.0\,eV$

4. **Ipak, po kojem svojstvu elektrona, koje nije vidljivo u navedenim jednadžbama, postoji dodatna degeneracija, čak i osnovnog stanja?**

5. **Poopćite rezultate prvog zadatka na kocku jednake stranice, izračunajte energiju prvog pobuđenog stanja i navedite pripadajuće valne funkcije.** *Odgovor: 1.13 eV*

6. **Dvije čestice masa m_1 i m_2 djeluju jedna na drugu silom koja ovisi samo o njihovu relativnu položaju. Pokažite da se Schrödingerova jednadžba može tada napisati u obliku koji odražava nezavisnost gibanja središta mase i relativnog gibanja dviju čestica.** *Rješenje:* Za ovakav sustav dviju čestica Schrödingerova jednadžba je:

$$\left(\frac{\vec{p_1}^2}{2m_1} + \frac{\vec{p_2}^2}{2m_2} + V\left(\vec{r_1} - \vec{r_2}\right)\right)\psi\left(\vec{r_1}, \vec{r_2}\right) = E\psi\left(\vec{r_1}, \vec{r_2}\right)$$

Izbor relativne koordinate $\vec{r} = \vec{r_1} - \vec{r_2}$ nameće se sam po sebi, jer potencijalna energija ovisi samo o toj koordinati. No, što je pridruženi operator količine gibanja za tu prostornu koordinatu? To je operator koji opisuje relativno gibanje, dakle operator razmjeran relativnoj brzini $\vec{p} = \mu\left(\vec{p_1}/m_1 - \vec{p_2}/m_2\right)$. Ako ovako izaberemo operator relativne količine gibanja tada, da bi vrijedila kanonska komutacijska pravila za operatore $\vec{p}$ i pridružene mu prostorne koordinate, moramo izabrati $\mu/m_1 + \mu/m_2 = 1$. Odavde dobivamo da je parametar $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$. Taj parametar se zove reducirana masa. Nadalje, operator ukupne količine gibanja je $\vec{P} = \vec{p_1} + \vec{p_2}$. On očito komutira s relativnom prostornom koordinatom $\vec{r}$. Sada moramo izabrati prostornu koordinatu $\vec{Y}$ koja je pridružena operatoru $\vec{P}$ i koja komutira s operatorom relativne količine gibanja $\vec{p}$. Potražimo ju u obliku $\vec{Y} = a\vec{r_1} + b\vec{r_2}$, gdje su a i b neki brojevi. Zahtjev da operator $\vec{Y}$ komutira s operatorom $\vec{p}$ povlači $a\mu/m_1 - b\mu/m_2 = 0$. Zahtjev da za $\vec{P}$ i $\vec{Y}$ vrijede kanonska komutacijska pravila povlači $a + b = 1$. Iz tih zahtjeva slijedi $a = m_1/(m_1 + m_2)$ i $b = m_2/(m_1 + m_2)$. Dobili smo transformaciju:

$$\begin{aligned} \vec{r} &= \vec{r_1} - \vec{r_2}\ ,\ \vec{Y} = \tfrac{m_1\vec{r_1} + m_2\vec{r_2}}{m_1 + m_2} \\ \vec{p} &= \mu\left(\tfrac{\vec{p_1}}{m_1} - \tfrac{\vec{p_2}}{m_2}\right)\ ,\ \vec{P} = \vec{p_1} + \vec{p_2} \\ \tfrac{\vec{p_1}^2}{2m_1} + \tfrac{\vec{p_2}^2}{2m_2} &= \tfrac{\vec{P}^2}{2M} + \tfrac{\vec{p}^2}{2\mu} \end{aligned}$$

gdje je $M = m_1 + m_2$ ukupna masa sustava. Rješenje Schrödingerove jednadžbe sada možemo pisati u obliku:

$$\psi\left(\vec{r_1}, \vec{r_2}\right) = \Phi(\vec{Y})\Psi(\vec{r})\,.$$

Pri tome se Schrödingerova jednadžba razdijeli na dva neovisna dijela:

$$\begin{aligned} \tfrac{\vec{P}^2}{2M}\Phi(\vec{Y}) &= E_{CM}\Phi(\vec{Y})\ , \\ \left(\tfrac{\vec{p}^2}{2\mu} + V(\vec{r})\right)\Psi(\vec{r}) &= E_{unutr.}\Psi(\vec{r}) \end{aligned}$$

gdje je E_{CM} energija središta mase, $E_{unutr.}$ unutarnja energija i $E = E_{CM} + E_{unutr.}$ ukupna energija sustava. Energija središta mase je kontinuirana veličina, jer se središte mase giba slobodno ako nema vanjskih sila. Unutrašnja energija, ovisno o potencijalnoj energiji, može biti kvantizirana. U konkretnim problemima gibanje središta mase često nas ne zanima, već samo unutrašnja energija.

7. Na osnovi rezultata prethodnog zadatka izvedite opća svojstva (unutrašnje) energije za sve vodikolike atome (atome slične atomu vodika).

Rješenje: Za takve atome potencijalna energija ima oblik:

$$V(\vec{r}) \equiv V(|\vec{r}|) \equiv V(r) = -\frac{Zke^2}{r}\,,$$

gdje je Z atomski (redni) broj. "Unutrašnji dio" Schrödingerove jednadžbe je:

$$\left(\frac{\vec{p}^2}{2\mu} - \frac{Zke^2}{r}\right)\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})\,.$$

Ovdje je za energiju E ispuštena oznaka "unutr." radi lakšeg pisanja. Da bismo izveli opća svojstva za energiju, moramo ovu jednadžbu svesti na bezdimenzionalni oblik, tj. na oblik koji ne će ovisiti o bilo kojim parametrima. U tu svrhu uvedimo bezdimenzionalnu veličinu $\vec{z} = \vec{r}/r_0$. Uvedimo bezdimenzionalni operator količine gibanja $\vec{q} = -i\partial/\vec{z}$. Schrödingerova jednadžba će tada imati oblik:

$$\left(\frac{\hbar^2}{\mu r_0^2}\frac{\vec{q}^2}{2} - \frac{Zke^2}{r_0}\frac{1}{z}\right)\Psi(\vec{z}) = E\Psi(\vec{z})\,.$$

Ako parametar r_0 odaberemo tako da vrijedi:

$$\frac{\hbar^2}{\mu r_0^2} = \frac{Zke^2}{r_0}\,,\text{tj. } r_0 = \frac{\hbar^2}{\mu Zke^2}\,,$$

dobit ćemo jednadžbu:

$$\frac{\mu\left(Zke^2\right)^2}{\hbar^2}\left(\frac{\vec{q}^2}{2} - \frac{1}{z}\right)\Psi(\vec{z}) = E\Psi(\vec{z})\,.$$

Iz ove jednadžbe vidimo da se energija E može napisati u obliku:

$$E = \frac{\mu\left(Zke^2\right)^2}{\hbar^2}\lambda\,,$$

gdje je bezdiomenzionalni parametar λ vlastita vrijednost jenadžbe:

$$\left(\frac{\vec{q}^2}{2} - \frac{1}{z}\right)\Psi(\vec{z}) = \lambda\Psi(\vec{z})\,.$$

Vlastita vrijednost λ je očito univerzalna, jer se javlja u jednadžbi koja ne ovisi ni o čemu što se tiče pojedinačnog atoma, već samo o univerzalnom obliku Coulombskog potencijala $1/z$. Energija E je, dakle, razmjerna reduciranoj masi elektrona μ i kvadratu atomskog broja Z.

8. **Izračunajte energiju osnovnog stanja ($\lambda = -1/2$) atoma vodika, deuterija, tricija te iona He^+ i Li^{++}.**

9. **Pozitron je antičestica iste mase kao i elektron, ali pozitivnog naboja $+e$. S elektronom može tvoriti vezano stanje, pozitronij. Izračunajte energiju osnovnog stanja pozitronija, te usporedite parametar r_0 (Bohrov polumjer) pozitronija i atoma vodika.**

10. **Kolika bi bila energija osnovnoga stanja sustava proton-antiproton, kad bi bili vezani jedino elektrostatskom silom?**