Chemia kwantowa B – zadania domowe

Zestaw 3. – odpowiedzi

Zadanie 1. Znaleźć fukcję falową i energie cząstki w nieskończenie głębokiej studni potencjału przy założeniu periodycznych warunków brzegowych dla funkcji falowej:

$$\psi(x+L) = \psi(x). \tag{1.1}$$

Rozwiązanie 1. Założenie warunku (1.1) oznacza zwinięcie toru cząstki w pętlę. Oczywiście ogólne rozwiązanie równania Schrödingera jest takie jak dla zwykłej cząstki:

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \tag{1.2}$$

gdzie

$$k = 2\pi\sqrt{\frac{2mE}{h}}. \tag{1.3}$$

Z warunku (1.1) otrzymujemy

$$\begin{aligned} Ae^{ikx}e^{ikL} + Be^{-ikx}e^{-ikL} = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \Leftrightarrow \\ e^{ikL} = 1 \wedge e^{-ikL} = 1 \Leftrightarrow \\ \cos kL = 1 \Leftrightarrow kL = 2n\pi,\ n \in \mathbb{N} \Rightarrow \\ k = \frac{2n\pi}{L},\ n \in \mathbb{N} \end{aligned} \tag{1.4}$$

a zatem warunek periodyczności powoduje pojawienie się kwantyzacji. Funkcję falową można zapisać zwięźlej rozszerzając zakres n:

$$\psi_n(x) = Ae^{\frac{2in\pi x}{L}},\ n \in \mathbb{Z} \setminus \{0\}. \tag{1.5}$$

Wyznaczamy jeszcze stałą normalizacyjną funkcji falowej:

$$1 = \langle\psi_n|\psi_n\rangle = |A|^2 \int_0^L |\psi_n(x)|^2\, dx = |A|^2 \int_0^L dx = |A|^2 L \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{L}}, \tag{1.6}$$

czyli ostatecznie funkcja falowa ma postać

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{\frac{2in\pi x}{L}}. \tag{1.7}$$

Zauważmy, że energia jest 2-krotnie zdegenerowana (stanom ψ_n i ψ_{-n} odpowiada ta sama wartość energii):

$$E_n = E_{-n} = \frac{n^2h^2}{2mL^2}. \tag{1.8}$$

Zadanie 2. Stan cząstki w nieskonczenie głębokiej studni potencjału opisany jest funkcją falową

$$\psi(x) = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{L}},\ x \in \left[0; \frac{L}{2}\right] \\ 0,\ x \in \left]\frac{L}{2}; L\right] \end{cases}. \tag{2.1}$$

Obliczyć prawdopodobieństwo otrzymania, w wyniku pomiaru, energii o wartości E_n (wartości własnej $\hat{H}$ dla cząstki w nieskończenie głębokiej studni potencjału).

Rozwiązanie 2. Stany własne cząstki w niskończenie głębokiej studni potencjału opisane są funkcją falową

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}. \tag{2.2}$$

Gdy cząstka znajduje się w stanie opisanym funkcją (2.1), a więc fukncją nie będącą funkcją własną operatora energii, $\hat{H}$, wówczas prawdopodobieństwo uzyskania w wyniku pomiaru danej wartości energii, będącej wartością własną $\hat{H}$, możemy obliczyć korzystając z postulatu o wartościach własnych. Zgodnie z tym postulatem prawdopodobieństwo to wynosi

$$p_n = |c_n|^2 = |\langle \psi_n | \psi \rangle|^2 = \left| \frac{2}{L} \int_0^{L/2} \sin \frac{n\pi x}{L} \, dx \right|^2 = \left(\frac{2}{n\pi} \right)^2 \left(1 - \cos \frac{n\pi}{2} \right)^2. \tag{2.3}$$

Zadanie 3. Obliczyć wartość średnią pędu, $\langle p_x \rangle$, w stanie własnym operatora

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(x), \tag{3.1}$$

gdzie $V(x)$ jest dowolnym potencjałem.
Wskazówka: obliczyć najpierw wartość komutatora $[\hat{H}; \hat{x}]$.

Rozwiązanie 3. Obliczamy komutator

$$[\hat{H}; \hat{x}] = \left[\frac{\hat{p}_x^2}{2m} + V(x); \hat{x} \right] = \frac{1}{2m} [\hat{p}_x^2; \hat{x}] + \underbrace{[V(x); \hat{x}]}_{0} = \frac{1}{2m} \left(\hat{p}_x \underbrace{[\hat{p}_x; \hat{x}]}_{-i\hbar} + \underbrace{[\hat{p}_x; \hat{x}]}_{-i\hbar} \hat{p}_x \right) = -\frac{i\hbar}{m} \hat{p}_x, \tag{3.2}$$

tak więc

$$\hat{p}_x = \frac{im}{\hbar} [\hat{H}; \hat{x}]. \tag{3.3}$$

Wartość średnią pędu obliczamy z funkcją własną $\hat{H}$, ψ, zachodzi zatem

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x). \tag{3.4}$$

Korzystając z zależności (3.3) i (3.4) oraz hermitowskości $\hat{H}$ obliczamy

$$\langle p_x \rangle = \langle \psi | \hat{p}_x | \psi \rangle = \frac{im}{\hbar} \langle \psi | [\hat{H}; \hat{x}] | \psi \rangle = \frac{im}{\hbar} \left(\underbrace{\langle \psi | \hat{H} \hat{x} | \psi \rangle}_{\langle \hat{H}\psi | \hat{x} | \psi \rangle} - \langle \psi | \hat{x} \hat{H} | \psi \rangle \right) = \frac{imE}{\hbar} (\langle x \rangle - \langle x \rangle) = 0. \tag{3.5}$$