Chemia kwantowa B – zadania domowe

Zestaw 4. – odpowiedzi

Zadanie 1. Cząstka o energii kinetycznej $E > V_0$ napotyka schodek potencjału o wysokości V_0. Przyjmując

$$V(x) = \begin{cases} V_0, \ x \geqslant 0 \\ 0, \ x < 0 \end{cases}, \tag{1.1}$$

obliczyć prawdopodobieństwo przejścia oraz odbicia cząstki.

Rozwiązanie 1. Dzielimy jednowymiarową przestrzeń na dwa obszary: $x < 0$ i $x \geqslant 0$. Funkcję falową w tych obszarach oznaczamy odpowiednio jako ψ_1 i ψ_2. W pierwszym obszarze cząstka może poruszać się w obie strony (w kierunku ujemnych x — po odbiciu od schodka), w drugim — tylko w kierunku dodatnich x. Rozwiązania równania Schrödingera mają więc postać

$$\begin{cases} \psi_1(x) = Ae^{ik_1 x} + Be^{-ik_1 x} \\ \psi_2(x) = Ce^{ik_2 x} \end{cases}, \tag{1.2}$$

gdzie

$$\begin{cases} k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \\ k_2 = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}. \end{cases} \tag{1.3}$$

Warunki gładkiego sklejenia funkcji w punkcie $x = 0$ mają postać

$$\begin{cases} \psi_1(0) = \psi_2(0) \\ \psi_1'(0) = \psi_2'(0). \end{cases} \tag{1.4}$$

Wstawiając (1.2) do (1.4) uzyskujemy

$$\begin{cases} A + B = C \\ ik_1(A - B) = ik_2 C \end{cases}. \tag{1.5}$$

Mamy więc dwa równania i trzy niewiadome. Interesuje nas jednak współczynnik przejścia przez barierę, czyli

$$T = \frac{k_2}{k_1}\left|\frac{C}{A}\right|^2, \tag{1.6}$$

a więc dzielimy równania (1.4) przez A. Oznaczając $b = \frac{B}{A}$ i $c = \frac{C}{A}$ otrzymujemy

$$\begin{cases} 1 + b = c \\ k_1(1 - b) = k_2 c \end{cases}. \tag{1.7}$$

Po prostych przekształceniach uzyskujemy

$$c = \frac{2k_1}{k_1 + k_2}. \tag{1.8}$$

Współczynnik odbicia obliczamy z zależności

$$R = 1 - T. \tag{1.9}$$

Ostatecznie

$$\begin{cases} T = \frac{4k_1 k_2}{(k_1+k_2)^2} \\ R = \left(\frac{k_1-k_2}{k_1+k_2}\right)^2 \end{cases}. \tag{1.10}$$

Zadanie 2. Molekułę dwuatomową można w przybliżeniu traktować jako oscylator harmoniczny. Przejście między dwoma poziomami oscylacyjnymi $|m\rangle$ i $|n\rangle$ jest dozwolone, jeśli dipolowy moment przejścia między tymi poziomami, μ_{mn}, jest niezerowy. Wielkość ta wyraża się wzorem

$$\mu_{mn} = e \langle n|x|m\rangle . \tag{2.1}$$

Wyprowadzić reguły wyboru dla przejść oscylacyjnych (warunki, jakie muszą spełniać m i n, aby $\mu_{mn} \neq 0$). *Wskazówka:* Skorzystać z formalizmu drugiej kwantyzacji.

Rozwiązanie 2. Przy użyciu operatorów anihilacji i kreacji zapisujemy operator położenia:

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}} \left(\hat{a} + \hat{a}^\dagger\right). \tag{2.2}$$

Obliczamy teraz dipolowy moment przejścia między stanami $|m\rangle$ i $|n\rangle$:

$$\begin{aligned}\mu_{mn} &= \underbrace{e\sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}}_{\alpha} \left\langle m \,\middle|\, \hat{a} + \hat{a}^\dagger \,\middle|\, n \right\rangle = \alpha \left(\sqrt{n}\,\langle m|n-1\rangle + \sqrt{n+1}\,\langle m|n+1\rangle\right) = \\ &= \alpha\left(\sqrt{n}\delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}\right),\end{aligned} \tag{2.3}$$

skąd otrzymujemy

$$\mu_{mn} \neq 0 \Leftrightarrow n = m \pm 1. \tag{2.4}$$

Tak więc dozwolone są jedynie przejścia ze stanu $|m\rangle$ do stanu $|m-1\rangle$ lub $|m+1\rangle$.

Zadanie 3. Sprawdzić, dla oscylatora harmonicznego, czy spełniona jest zasada nieoznaczoności Heisenberga dla położenia i pędu.

Rozwiązanie 3. Musimy obliczyć wariancje operatorów położenia i pędu. Przypomnijmy, że wariancja wielkości A dana jest wzorem

$$\sigma^2(A) = \left\langle A^2 \right\rangle - \langle A\rangle^2 . \tag{3.1}$$

Wielkości $\langle x\rangle$, $\langle x^2\rangle$ i $\langle p_x\rangle$ wyznaczyliśmy na ćwiczeniach:

$$\begin{cases}\langle x\rangle = 0 \\ \langle x^2\rangle = \frac{\hbar}{m\omega}\left(n + \frac{1}{2}\right) \\ \langle p_x\rangle = 0\end{cases} . \tag{3.2}$$

Pozostaje wyznaczenie $\langle p_x^2\rangle$. Możemy to zrobic szybko korzystając z operatorów kreacji i anihilacji, jednakże wystarczy zauważyć, że energię kinetyczną można wyrazić jako

$$T = \frac{p_x^2}{2m}, \tag{3.3}$$

skąd otrzymujemy

$$\left\langle p_x^2 \right\rangle = 2m \langle T\rangle . \tag{3.4}$$

Średnią wartość energii kinetycznej także wyznaczyliśmy na ćwiczeniach:

$$\langle T\rangle = \frac{E_n}{2} = \frac{\hbar\omega}{2}\left(n + \frac{1}{2}\right), \tag{3.5}$$

tak więc

$$\left\langle p_x^2 \right\rangle = \hbar\omega m \left(n + \frac{1}{2}\right). \tag{3.6}$$

Zasada nieoznaczoności Heisenberga dla operatorów położenia i pędu ma postać

$$\sigma^2(x)\sigma^2(p_x) \geqslant \frac{1}{4}\left|\left\langle n \,\middle|\, \underbrace{[\hat{x};\hat{p}_x]}_{i\hbar} \,\middle|\, n\right\rangle\right|^2 = \frac{\hbar^2}{4}. \tag{3.7}$$

Obliczamy wariancje operatorów położenia,

$$\sigma^2(x) = \frac{\hbar}{m\omega}\left(n + \frac{1}{2}\right), \tag{3.8}$$

i pędu,

$$\sigma^2(p_x) = \hbar\omega m\left(n + \frac{1}{2}\right), \tag{3.9}$$

i następnie ich iloczyn:

$$\sigma^2(x)\sigma^2(p_x) = \hbar^2\left(n + \frac{1}{2}\right)^2. \tag{3.10}$$

Ponieważ $n \in \mathbb{N} \cup \{0\}$, iloczyn (3.10) najmniejszą wartość osiąga dla $n = 0$. W ogólności możemy więc zapisać

$$\sigma^2(x)\sigma^2(p_x) \geqslant \frac{\hbar^2}{4}, \tag{3.11}$$

a więc zasada nieoznaczoności jest spełniona.