Chemia kwantowa B – zadania domowe

Zestaw 5. – odpowiedzi

Zadanie 1. Wyznaczyć stany własne (funkcje falowe i energie) oscylatora harmonicznego w jednorodnym polu elektrycznym o natężeniu F.
Wskazówka: hamiltonian dla takiego układu ma postać

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{kx^2}{2} - eFx. \tag{1.1}$$

Rozwiązanie 1. Zaczynamy od zapisania hamiltonianu (1.1) w nieco innej postaci:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{k}{2}\left(x^2 - \frac{2eF}{k}x\right) = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{k}{2}\left[\left(x - \frac{eF}{k}\right)^2 - \left(\frac{eF}{k}\right)^2\right] = \\ &= \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + \frac{k}{2}\left(x - \frac{eF}{k}\right)^2 - \frac{e^2F^2}{2k}. \end{aligned} \tag{1.2}$$

Wprowadzamy teraz nową zmienną

$$q = x - \frac{eF}{k}, \tag{1.3}$$

a więc przesuwamy zmienną x. Oczywiście

$$\frac{d}{dq} = \frac{d}{dx}. \tag{1.4}$$

Zapisujemy hamiltonian (1.2) w nowej zmiennej:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_q^2}{2m} + \frac{kq^2}{2} - \frac{e^2F^2}{2k}. \tag{1.5}$$

Skorzystajmy teraz z oczywistego faktu: jeśli zachodzi $\hat{A}\,|\psi\rangle = a\,|\psi\rangle$, to $(\hat{A} + b)\,|\psi\rangle = (a + b)\,|\psi\rangle$. Hamiltonian (1.5) ma postać taką jak hamiltonian (1.2), różni się tylko nazwą zmiennej i jest przesunięty o

$$\Delta E = -\frac{e^2F^2}{2k}. \tag{1.6}$$

Tak więc jego fukcje własne ($\widetilde{\psi}_n$) uzyskujemy z funkcji własnych oscylatora bez pola przez translację zmiennej:

$$\widetilde{\psi}_n(x) = \psi_n(q) = \psi_n\left(x - \frac{eF}{k}\right), \tag{1.7}$$

zaś energie otrzymujemy przesuwając energie oscylatora bez pola o ΔE:

$$\widetilde{E}_n = E_n - \frac{e^2F^2}{2k} = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) - \frac{e^2F^2}{2k}. \tag{1.8}$$

Zadanie 2. Operatory podnoszenia i opuszczania spinowego momentu pędu w reprezentacji macierzowej mają postać

$$\mathbb{S}_+ = \sqrt{2}\hbar\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \mathbb{S}_- = \sqrt{2}\hbar\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}. \tag{2.1}$$

Operatory te zdefiniowane są zależnością

$$\hat{S}_\pm = \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y. \tag{2.2}$$

Wiedząc ponadto, że operatory $\hat{S}_x$, $\hat{S}_y$ i $\hat{S}_z$ spełniają takie same reguły komutacyjne jak operatory momentu pędu, znaleźć postać macierzową tych operatorów.

Rozwiązanie 2. Z zależności (2.2) otrzymujemy

$$\begin{cases} \hat{S}_x = \frac{1}{2}\left(\hat{S}_+ + \hat{S}_-\right) \\ \hat{S}_y = \frac{i}{2}\left(\hat{S}_- - \hat{S}_+\right) \end{cases}, \tag{2.3}$$

tak więc macierze operatorów $\hat{S}_x$ i $\hat{S}_y$ otrzymujemy w analogiczny sposób,

$$\begin{cases} \mathbb{S}_x = \frac{1}{2}\left(\mathbb{S}_+ + \mathbb{S}_-\right) \\ \mathbb{S}_y = \frac{i}{2}\left(\mathbb{S}_- - \mathbb{S}_+\right) \end{cases}. \tag{2.4}$$

Macierz operatora $\hat{S}_z$ znajdujemy korzystając z komutatora $\left[\hat{S}_x; \hat{S}_y\right] = i\hbar\hat{S}_z$:

$$\mathbb{S}_z = \frac{i}{\hbar}\left(\mathbb{S}_y\mathbb{S}_x - \mathbb{S}_x\mathbb{S}_y\right). \tag{2.5}$$

Po prostych rachunkach otrzymujemy

$$\mathbb{S}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \mathbb{S}_y = \frac{i\hbar}{\sqrt{2}}\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \mathbb{S}_z = \hbar\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}. \tag{2.6}$$

Zadanie 3. Udowodnić, że stan

$$|\psi\rangle = e^{\lambda\hat{a}^\dagger}|0\rangle, \tag{3.1}$$

gdzie

$$\hat{a} = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\left(x + \frac{i}{m\omega}\hat{p}_x\right), \tag{3.2}$$

jest stanem własnym operatora anihilacji (3.2). Znaleźć wartość własną tego operatora z funkcją $|\psi\rangle$ oraz znaleźć jawną postać tej funkcji.

Rozwiązanie 3. Wyznaczamy stan $|\psi\rangle$:

$$e^{\lambda\hat{a}^\dagger}|0\rangle = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{\lambda^n\left(\hat{a}^\dagger\right)^n}{n!}|0\rangle = \left[1 + \lambda\hat{a}^\dagger + \frac{\lambda^2\left(\hat{a}^\dagger\right)^2}{2} + \frac{\lambda^3\left(\hat{a}^\dagger\right)^3}{6} + \ldots\right]|0\rangle. \tag{3.3}$$

Na ćwiczeniach pokazaliśmy, że

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\left(\hat{a}^\dagger\right)^n|0\rangle, \tag{3.4}$$

skąd otrzymujemy

$$\left(\hat{a}^\dagger\right)^n|0\rangle = \sqrt{n!}\,|n\rangle. \tag{3.5}$$

Wstawiając wynik (3.5) do równania (3.3) ootrzymujemy

$$|\psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle = |0\rangle + \lambda|1\rangle + \frac{\lambda^2}{\sqrt{2}}|2\rangle + \frac{\lambda^3}{\sqrt{6}}|3\rangle + \ldots \tag{3.6}$$

Na ćwiczeniach wyprowadziliśmy zależność

$$\hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}\,|n-1\rangle, \tag{3.7}$$

w szczególności

$$\hat{a}|0\rangle = 0, \tag{3.8}$$

co wykorzystujemy działając na stan $|\psi\rangle$ anihilatorem (ponieważ anihilator anihiluje stan $|0\rangle$, sumowanie rozpoczynamy od 1, nie od 0):

$$\begin{aligned} \hat{a}|\psi\rangle &= \hat{a}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}}\hat{a}|n\rangle = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}}\sqrt{n}\,|n-1\rangle = \\ &= \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\lambda^n}{\sqrt{(n-1)!}}|n-1\rangle = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{\lambda^{n+1}}{\sqrt{n!}}|n\rangle = \lambda\sum_{n=0}^{\infty}\frac{\lambda^n}{\sqrt{n!}}|n\rangle = \lambda|\psi\rangle. \end{aligned} \tag{3.9}$$

Wartością własną anihilatorą z funkcją $|\psi\rangle$ jest więc λ. Aby jawnie wyznaczyć postać tej funkcji, wstawiamy jawną postać anihilatora (3.2) do równania własnego

$$\hat{a}\,|\psi\rangle = \lambda\,|\psi\rangle\,. \tag{3.10}$$

Oznaczając $|\psi\rangle = \psi(x)$ otrzymujemy po prostych przekształceniach równanie różniczkowe

$$\frac{d\psi(x)}{\psi(x)} = \left(\lambda\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}} - \frac{m\omega}{\hbar}x\right)dx. \tag{3.11}$$

Całkując równanie (3.11) uzyskujemy

$$\begin{aligned}\ln|\psi(x)| &= \left(\lambda\sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar}}x - \frac{m\omega}{2\hbar}x^2\right) + C_1 = -\frac{m\omega}{2\hbar}\left(x^2 - 2\lambda\sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}x\right) + C_1 = \\ &= -\frac{m\omega}{2\hbar}\left(x - \lambda\sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}\right)^2 + \lambda^2 + C_1 = -\frac{m\omega}{2\hbar}\left(x - \lambda\sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}\right)^2 + C_2,\end{aligned} \tag{3.12}$$

skąd

$$\psi(x) = Ne^{-\frac{m\omega}{2\hbar}\left(x-\lambda\sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}\right)^2}. \tag{3.13}$$

Pozostaje wyznaczyć stałą normalizacyjną. Znając wartość całki ($a > 0$)

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(x-b)^2}\,dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \tag{3.14}$$

otrzymujemy

$$N = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}. \tag{3.15}$$

Ostatecznie,

$$\psi(x) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar}\left(x-\lambda\sqrt{\frac{2\hbar}{m\omega}}\right)^2}. \tag{3.16}$$