Chemia kwantowa B – zadania domowe

Zestaw 7. – odpowiedzi

Zadanie 1. Dla cząstki w nieskończenie głębokiej studni potencjału o szerokości L wyznaczyć pierwszą poprawkę do energii wynikającą z potencjału

$$V(x) = \begin{cases} V_0 > 0, & x \in A = \left[\frac{L}{4}; \frac{3L}{4}\right], \\ 0, & x \in B = \left[0; \frac{L}{4}\right[\cup \left]\frac{3L}{4}; L\right], \\ \infty, & x \in (A \cup B)'. \end{cases} \tag{1.1}$$

Jako zaburzenie przyjąć próg potencjału wewnątrz studni.

Rozwiązanie 1. Zaburzenie w tym przypadku ma postać

$$\hat{V}(x) = \begin{cases} V_0 > 0, & x \in A = \left[\frac{L}{4}; \frac{3L}{4}\right], \\ 0, \; x \in A'. \end{cases} \tag{1.2}$$

Obliczamy pierwszą poprawkę do energii ($|n\rangle$ oznacza n-ty stan niezaburzony cząstki w pudle)

$$\begin{aligned} E_n^{(1)} &= \left\langle n \middle| \hat{V} \middle| n \right\rangle = \int_{L/4}^{3L/4} \left(\sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}\right) V_0 \left(\sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}\right) dx = \\ &= \frac{2V_0}{L} \int_{L/4}^{3L/4} \sin^2 \frac{n\pi x}{L} \, dx = \\ &= \left\{ \begin{matrix} t = \frac{n\pi x}{L} \Rightarrow dx = \frac{L}{n\pi} dt \\ x = \frac{L}{4} \Rightarrow t = \frac{n\pi}{4}, \; x = \frac{3L}{4} \Rightarrow t = \frac{3n\pi}{4} \end{matrix} \right\} = \\ &= \frac{2V_0}{n\pi} \int_{\frac{n\pi}{4}}^{\frac{3n\pi}{4}} \sin^2 t \, dt = \frac{V_0}{n\pi} \left\{ t - \frac{1}{2} \sin 2t \right\}_{\frac{n\pi}{4}}^{\frac{3n\pi}{4}} = \\ &= \frac{V_0}{2n\pi} \left(n\pi + \sin \frac{n\pi}{2} - \sin \frac{3n\pi}{2} \right) = V_0 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{n\pi} \sin \frac{n\pi}{2} \cos n\pi \right), \end{aligned} \tag{1.3}$$

gdzie skorzystaliśmy z zależności

$$\sin \alpha - \sin \beta = 2 \sin \frac{\alpha - \beta}{2} \cos \frac{\alpha + \beta}{2}. \tag{1.4}$$

Korzystając ponadto z faktów, że

$$\sin \frac{n\pi}{2} = \begin{cases} 0, & n \in \{2; 4; 6; \ldots\}, \\ 1, & n \in \{1; 5; 9; \ldots\}, \\ -1, & n \in \{3; 7; 11; \ldots\} \end{cases} \tag{1.5}$$

i

$$\cos n\pi = (-1)^n, \tag{1.6}$$

uzyskujemy ostatecznie

$$E_n^{(1)} = \begin{cases} \frac{V_0}{2}, & n \in \{2; 4; 6; \ldots\}, \\ \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n\pi}\right) V_0, & n \in \{1; 5; 9; \ldots\}, \\ \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{n\pi}\right) V_0, & n \in \{3; 7; 11; \ldots\}. \end{cases} \tag{1.7}$$

Zadanie 2. (liniowy efekt Starka) Atom wodoru umieszczono w jednorodnym zewnętrznym polu elektrycznym o natężeniu F. Zakładając, że pole jest równoległe do osi z układu współrzędnych, tzn. przyjmując, że zaburzenie dane jest wzorem

$$\hat{V} = eFz = eFr\cos\theta, \tag{2.1}$$

obliczyć pierwszą poprawkę do energii dla stanów $n = 1$ i $n = 2$.
Wskazówka: Przy wyznaczaniu elementów macierzowych zaburzenia skorzystać z własności symetrii harmonik sferycznych.

Rozwiązanie 2. W ogólności funkcje falowe atomu wodoru mają postać

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta;\phi), \tag{2.2}$$

zatem elementy macierzowe zaburzenia dla n-tego stanu będą dane wzorem

$$\langle nlm|\hat{V}|nl'm'\rangle = eF\int_0^\infty r^3R_{nl}(r)R_{nl'}\,dr\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\sin\theta\cos\theta[Y_l^m(\theta;\phi)]^*Y_{l'}^{m'}(\theta;\phi)d\theta d\phi. \tag{2.3}$$

Rozważmy operację inwersji, czyli odbicia w początku układu współrzędnych. Wprowadźmy operator inwersji, $\hat{\mathscr{I}}$. Oczywiście operator zmienia wszystkie współrzędne kartezjańskie na przeciwne:

$$\hat{\mathscr{I}}:\begin{cases}x\to -x\\ y\to -y\\ z\to -z\end{cases}, \tag{2.4}$$

co w sferycznym układzie współrzędnych przyjmuje postać

$$\hat{\mathscr{I}}:\begin{cases}r\to r\\ \theta\to \pi-\theta\\ \phi\to \pi+\phi\end{cases}. \tag{2.5}$$

Podziałajmy operatorem inwersji na zaburzenie:

$$\hat{\mathscr{I}}\hat{V} = \hat{\mathscr{I}}[eFr\cos(\theta)] = eFr\cos(\pi-\theta) = -eFr\cos(\theta) = -\hat{V}, \tag{2.6}$$

a więc zaburzenie jest nieparzyste ze względu na inwersję. Zbadamy teraz parzystość harmonik sferycznych. Harmonika sferyczna ma w ogólności postać

$$Y_l^m(\theta;\phi) = C_l^mP_l^{|m|}(\cos\theta)e^{im\phi}. \tag{2.7}$$

Działamy na harmonikę operatorem inwersji:

$$\hat{\mathscr{I}}Y_l^m(\theta;\phi) = Y_l^m(\pi-\theta;\pi+\phi) = C_l^mP_l^{|m|}[\cos(\pi-\theta)]e^{im(\pi+\phi)} = C_l^mP_l^{|m|}(-\cos\theta)e^{im\phi}e^{im\pi}. \tag{2.8}$$

Korzystając z zależności

$$P_l^m(-x) = (-1)^{l+m}P_l^m(x) \tag{2.9}$$

oraz

$$m\in\mathbb{Z}\Rightarrow e^{im\phi} = \cos m\phi = (-1)^m \tag{2.10}$$

otrzymujemy

$$\hat{\mathscr{I}}Y_l^m(\theta;\phi) = (-1)^{l+|m|+m}Y_l^m(\theta;\phi), \tag{2.11}$$

a ponieważ dla $m\in\mathbb{Z}$ $|m|+m$ jest liczbą parzystą, stąd

$$\hat{\mathscr{I}}Y_l^m(\theta;\phi) = (-1)^lY_l^m(\theta;\phi). \tag{2.12}$$

Tak więc parzystość harmoniki jest określona przez liczbę kwantową l. W całce $\left\langle Y_l^m\middle|\cos\theta\middle|Y_{l'}^{m'}\right\rangle$ mamy więc iloczyn trzech funkcji o ściśle określonej parzystości względem inwersji. Oczywiste jest, że aby taka całka była niezerowa, całe wyrażenie podcałkowe musi być parzyste względem inwersji. Jeśli jest inaczej, to całkując po całym zakresie zmiennych dostaniemy zero, bowiem funkcja przyjmować będzie dokładnie takie same wartości z obu stron początku układu, tylko z przeciwnym znakiem. Jak już ustaliliśmy, zaburzenie jest nieparzyste, a zatem iloczyn harmonik musi być nieparzysty ze względu na inwersję, czyli

$$(-1)^{l+l'} = -1, \tag{2.13}$$

a więc $l + l'$ musi być nieparzyste.

W stanie $n = 1$ mamy $l = 0$, więc od razu otrzymujemy

$$\left\langle 100 \middle| \hat{V} \middle| 100 \right\rangle = 0, \tag{2.14}$$

czyli efekt Starka nie wystąpi:

$$E_1^{(1)} = 0. \tag{2.15}$$

W stanie $n = 2$ możliwe wartości l to 0 i 1. Tak więc jedyne elementy macierzowe, które mogą być niezerowe, to w ogólności $\left\langle 200 \middle| \hat{V} \middle| 21m \right\rangle$ i $\left\langle 21m \middle| \hat{V} \middle| 200 \right\rangle$. Części kątowe tych elementów wynoszą odpowiednio $\langle Y_0^0 | \cos\theta | Y_1^m \rangle$ i $\langle Y_1^m | \cos\theta | Y_0^0 \rangle$ Zauważmy jednak, że harmonika

$$Y_0^0(\theta;\phi) = C_0^0, \tag{2.16}$$

zaś część kątowa zaburzenia, $\cos\theta$, jest z dokładnością do stałej równa harmonice Y_1^0:

$$Y_1^0(\theta;\phi) = C_1^0 \cos\theta. \tag{2.17}$$

Zatem, korzystając z ortogonalności harmonik sferycznych, możemy zapisać:

$$\langle Y_0^0 | \cos\theta | Y_1^m \rangle = C_0^0 \langle \cos\theta | Y_1^m \rangle \propto \langle Y_1^0 | Y_1^m \rangle \propto \delta_{0m}, \tag{2.18}$$

i podobnie dla elementów $\langle Y_1^m | \cos\theta | Y_0^0 \rangle$. Warunek $m = 0$ redukuje nam liczbę niezerowych elementów macierzowych do zaledwie dwóch, $\left\langle 200 \middle| \hat{V} \middle| 210 \right\rangle$ i $\left\langle 210 \middle| \hat{V} \middle| 200 \right\rangle$. Ostatecznie równanie wiekowe dla stanu $n = 2$ ma postać

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & \left\langle 200 \middle| \hat{V} \middle| 210 \right\rangle & 0 & 0 \\ \left\langle 210 \middle| \hat{V} \middle| 200 \right\rangle & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = 0. \tag{2.19}$$

Pozostaje nam wyznaczenie elementów macierzowych

$$V_{01} = \left\langle 200 \middle| \hat{V} \middle| 210 \right\rangle = \left\langle 210 \middle| \hat{V} \middle| 200 \right\rangle^*. \tag{2.20}$$

Wyznaczmy najpierw całkę radialną:

$$J = \int_0^\infty r^3 R_{20}(r) R_{21}(r)\, dr. \tag{2.21}$$

Potrzebne funkcje radialne mają postać

$$\begin{cases} R_{20}(r) = \frac{1}{(2a_0)^{3/2}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}} \\ R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6} a_0^{5/2}} r e^{-\frac{r}{2a_0}} \end{cases}, \tag{2.22}$$

stąd

$$J = \frac{1}{8\sqrt{3} a_0^4} \int_0^\infty r^4 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{a_0}}\, dr. \tag{2.23}$$

Wprowadzamy bezwymiarową zmienną $\mathscr{R} = \frac{r}{a_0}$:

$$J = \frac{a_0}{8\sqrt{3}} \int_0^\infty \mathscr{R}^4 (2 - \mathscr{R}) e^{-\mathscr{R}}\, d\mathscr{R} = -\frac{9a_0}{\sqrt{3}}. \tag{2.24}$$

Teraz obliczamy całkę kątową:

$$K = \langle Y_0^0 | \cos\theta | Y_1^0 \rangle = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin\theta \cos^2\theta \, d\theta d\phi = \frac{\sqrt{3}}{2} \int_0^\pi \sin\theta \cos^2\theta \, d\theta = \frac{\sqrt{3}}{3}. \tag{2.25}$$

Ostatecznie otrzymujemy

$$V_{01} = eFJK = -3eFa_0 \tag{2.26}$$

i

$$V_{10} = V_{01} = -3eFa_0. \tag{2.27}$$

Pierwsze poprawki wyznaczamy z równania wiekowego (2.19):

$$\begin{vmatrix} -E_2^{(1)} & -3eFa_0 & 0 & 0 \\ -3eFa_0 & -E_2^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_2^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_2^{(1)} \end{vmatrix} = \left[E_2^{(1)}\right]^2 \left[E_2^{(1)} + 3eFa_0\right] \left[E_2^{(1)} - 3eFa_0\right] = 0. \tag{2.28}$$

Oznaczmy pierwiastki równania (2.28) (czyli szukane pierwsze poprawki do energii) jako W_i, $i \in \{1; 2; 3; 4\}$. Otrzymujemy

$$\begin{cases} W_1 = -3eFa_0 \\ W_2 = 3eFa_0 \\ W_3 = 0 \\ W_4 = 0 \end{cases}. \tag{2.29}$$

Degeneracja zostaje więc usunięta w połowie w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń. Wynik ten ma bardzo ciekawą interpretację fizyczną. Jak wiemy, energia oddziaływania dipola z polem elektrycznym wynosi

$$\mathscr{E} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{F} = -\mu F \cos\alpha, \tag{2.30}$$

gdzie

$$\alpha = \angle(\boldsymbol{\mu}; \mathbf{F}). \tag{2.31}$$

Porównanie wzoru (2.30) z wynikami (2.29) prowadzi do wniosku, że atom wodoru w pierwszym stanie wzbudzonym zachowuje się tak, jakby posiadał trwały moment dipolowy o wartości

$$\mu = 3ea_0 \tag{2.32}$$

mogący orientować się równolegle ($\alpha = 0$, $\mathscr{E} = W_1$), antyrównolegle ($\alpha = \pi$, $\mathscr{E} = W_2$), bądź prostopadle ($\alpha = 0$, $\mathscr{E} = W_{3,4}$) do kierunku zewnętrznego pola elektrycznego.

Zadanie 3. (dodatkowe) Znaleźć wzór na trzecią poprawkę do energii, $E_n^{(3)}$, w rachunku zaburzeń Rayleigha-Schrödingera.
Wskazówka: Przedstawić drugą poprawkę do funkcji falowej, $\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle$, jako kombinację liniową funkcji własnych niezaburzonego hamiltonianu.

Rozwiązanie 3. Ogólny wzór na trzecią poprawkę do energii jest następujący:

$$E_n^{(3)} = \left\langle \psi_n^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \psi_n^{(2)} \right\rangle. \tag{3.1}$$

Wprowadźmy oznaczenie

$$V_{kl} = \left\langle \psi_k^{(0)} \middle| \hat{V} \middle| \psi_l^{(0)} \right\rangle. \tag{3.2}$$

Tok postępowania jest analogiczny jak przy wyprowadzeniu wzoru na drugą poprawkę. Najpierw rozwijamy nieznaną funkcję $\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle$ w bazie funkcji własnych niezaburzonego hamiltonianu:

$$\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle = \sum_{k \neq n}^{\infty} d_{kn} \left|\psi_k^{(0)}\right\rangle, \tag{3.3}$$

przy czym suma nie obejmuje członu $k = n$. Wstawiając rozwinięcie (3.3), wyprowadzony na ćwiczeniach wzór na pierwszą poprawkę do funkcji falowej,

$$\left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = \sum_{k\neq n}^{\infty} \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \left|\psi_k^{(0)}\right\rangle, \tag{3.4}$$

do równania

$$\hat{H}_0 \left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + \hat{V} \left|\psi_n^{(1)}\right\rangle = E_n^{(0)} \left|\psi_n^{(2)}\right\rangle + E_n^{(1)} \left|\psi_n^{(1)}\right\rangle + E_n^{(2)} \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle \tag{3.5}$$

uzyskujemy

$$\begin{aligned}\sum_{k\neq n}^{\infty} d_{kn} \left[\hat{H}_0 - E_n^{(0)}\right] \left|\psi_k^{(0)}\right\rangle &= \sum_{k\neq n}^{\infty} d_{kn} \left[E_k^{(0)} - E_n^{(0)}\right] \left|\psi_k^{(0)}\right\rangle = \\ &= \left[E_n^{(1)} - \hat{V}\right] \sum_{k\neq n}^{\infty} \frac{V_{kn}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \left|\psi_k^{(0)}\right\rangle + E_n^{(2)} \left|\psi_n^{(0)}\right\rangle.\end{aligned} \tag{3.6}$$

Aby wyznaczyć nieznane współczynniki d_{kn}, mnożymy równanie (3.6) skalarnie przez $\left\langle\psi_m^{(0)}\right|$, $m \neq n$. Po prostych przekształceniach otrzymujemy

$$d_{mn} = \frac{1}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \sum_{k\neq n}^{\infty} \frac{V_{kn} V_{mk}}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} - \frac{\overbrace{E_n^{(1)}}^{V_{nn}} V_{mn}}{\left[E_n^{(0)} - E_m^{(0)}\right]^2}. \tag{3.7}$$

Tak więc druga poprawka do funkcji falowej dana jest wzorem

$$\left|\psi_n^{(2)}\right\rangle = \left\{ \sum_{k\neq n}^{\infty} \sum_{l\neq n}^{\infty} \frac{V_{kl} V_{ln}}{\left[E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right]\left[E_n^{(0)} - E_l^{(0)}\right]} - V_{nn} \sum_{k\neq n}^{\infty} \frac{V_{kn}}{\left[E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right]^2} \right\} \left|\psi_k^{(0)}\right\rangle. \tag{3.8}$$

Wstawiając poprawkę (3.8) do równania (3.1) uzyskujemy ogólny wzór na trzecię poprawkę do energii:

$$E_n^{(3)} = \sum_{k\neq n}^{\infty} \sum_{l\neq n}^{\infty} \frac{V_{nk} V_{kl} V_{ln}}{\left[E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right]\left[E_n^{(0)} - E_l^{(0)}\right]} - V_{nn} \sum_{k\neq n}^{\infty} \frac{|V_{nk}|^2}{\left[E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right]^2}. \tag{3.9}$$