Chemia kwantowa B – zadania domowe

Zestaw 8. – odpowiedzi

Zadanie 1. Oszacować energię stanu podstawowego układu dwóch cząstek o masach m_1 i m_2 oddziałujących ze sobą potencjałem Yukawy ($a > 0$, $V_0 > 0$):

$$V(r) = -\frac{aV_0}{r}e^{-\frac{r}{a}}. \tag{1.1}$$

Użyć funkcji próbnej

$$\phi(\mathbf{r};\lambda) = N(\lambda) r e^{-\lambda r}. \tag{1.2}$$

Rozwiązanie 1. Najpierw znormalizujmy funkcję próbną (funkcja próbna jest sferycznie symetryczna, więc od razu możemy ją wycałkować po kątach otrzymując czynnik 4π):

$$1 = \langle\phi|\phi\rangle = 4\pi|N(\lambda)|^2\int_0^\infty r^4 e^{-2\lambda r}\,dr = \frac{3\pi}{\lambda^5}|N(\lambda)|^2 \Rightarrow |N(\lambda)|^2 = \frac{\lambda^5}{3\pi}. \tag{1.3}$$

Hamiltonian układu (po wyseparowaniu translacji) ma postać

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\mathbf{r}} - \frac{aV_0}{r}e^{-\frac{r}{a}}. \tag{1.4}$$

Najpierw działamy laplasjanem:

$$\Delta_{\mathbf{r}}\phi(\mathbf{r};\lambda) = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{d\phi(\mathbf{r};\lambda)}{dr}\right] = \left(\lambda^2 - \frac{4\lambda}{r} + \frac{2}{r^2}\right)\phi(\mathbf{r};\lambda). \tag{1.5}$$

A więc

$$\hat{H}\phi(\mathbf{r};\lambda) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\lambda^2 - \frac{4\lambda}{r} + \frac{2}{r^2}\right) - \frac{aV_0}{r}e^{-\frac{r}{a}}\right]\phi(\mathbf{r};\lambda). \tag{1.6}$$

Wyznaczamy wartość oczekiwaną hamiltonianu z funkcją próbną:

$$\begin{aligned}\epsilon(\lambda) = \langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle &= \frac{4\lambda^5}{3}\left\{\frac{\hbar^2}{2\mu}\int_0^\infty(4\lambda r^3 - \lambda^2 r^4 - 2r^2)e^{-2\lambda r}\,dr - aV_0\int_0^\infty r^3 e^{-\left(2\lambda+\frac{1}{a}\right)r}\,dr\right\} = \\ &= \frac{4\lambda^5}{3}\left[\frac{\hbar^2}{8\mu\lambda^3} - \frac{6a^5V_0}{(1+2a\lambda)^4}\right] = \frac{\hbar^2\lambda^2}{6\mu} - \frac{8V_0a^5\lambda^5}{(1+2a\lambda)^4}.\end{aligned} \tag{1.7}$$

Pochodna funkcji $\epsilon(\lambda)$ wynosi

$$\epsilon'(\lambda) = \frac{\hbar^2\lambda}{3\mu} - \frac{8V_0a^5\lambda^4(5+2a\lambda)}{(1+2a\lambda)^5}, \tag{1.8}$$

więc równanie $\epsilon'(\lambda) = 0$ nie ma analitycznych rozwiązań. Minimum energii można wyznaczyć dla zadanych parametrów numerycznie.

Zadanie 2. Potencjał oddziaływania neutronu z protonem dany jest wzorem

$$V(r) = -V_0 e^{-\frac{r}{a}}, \tag{2.1}$$

gdzie $a = 2,18\cdot 10^{-15}$ m i $V_0 = 32,7$ MeV. Używając funkcji próbnej

$$\phi(\mathbf{r};\lambda) = N(\lambda)e^{-\frac{\lambda r}{2a}} \tag{2.2}$$

oszacować energię stanu podstawowego układu neutron-proton.

Najpierw znormalizujmy funkcję próbną (funkcja próbna jest sferycznie symetryczna, więc od razu możemy ją wycałkować po kątach otrzymując czynnik 4π):

$$1 = \langle\phi|\phi\rangle = 4\pi|N(\lambda)|^2 \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{\lambda r}{2a}}\, dr = \frac{8\pi a^3}{\lambda^3}|N(\lambda)|^2 \Rightarrow |N(\lambda)|^2 = \frac{\lambda^3}{8\pi a^3}. \tag{2.3}$$

Hamiltonian układu (po wyseparowaniu translacji) ma postać

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\mathbf{r}} - \frac{aV_0}{r}e^{-\frac{r}{a}}. \tag{2.4}$$

Najpierw działamy laplasjanem:

$$\Delta_{\mathbf{r}}\phi(\mathbf{r};\lambda) = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2\frac{d\phi(\mathbf{r};\lambda)}{dr}\right] = \frac{\lambda}{a}\left(\frac{\lambda}{4a} - \frac{1}{r}\right)\phi(\mathbf{r};\lambda), \tag{2.5}$$

zatem

$$\hat{H}\phi(\mathbf{r};\lambda) = \left[\frac{\hbar^2\lambda}{2\mu a}\left(\frac{1}{r} - \frac{\lambda}{4a}\right) - V_0 e^{-\frac{r}{a}}\right]\phi(\mathbf{r};\lambda). \tag{2.6}$$

Wyznaczamy energię w funkcji λ:

$$\begin{aligned} \epsilon(\lambda) = \langle\phi|\hat{H}|\phi\rangle &= \frac{\lambda^3}{2a^3}\left[\frac{\hbar^2\lambda}{2\mu a}\int_0^\infty \left(r - \frac{\lambda r^2}{4a}\right)e^{-\frac{\lambda r}{a}}\, dr - V_0\int_0^\infty r^2 e^{-\frac{(1+\lambda)r}{a}}\, dr\right] = \\ &= \frac{\lambda^3}{2a^3}\left[\frac{\hbar^2 a}{4\mu\lambda} - \frac{2V_0 a^3}{(1+\lambda)^3}\right] = \frac{\hbar^2\lambda^2}{8\mu a^2} - V_0\left(\frac{\lambda}{1+\lambda}\right)^3. \end{aligned} \tag{2.7}$$

Wyznaczamy pochodną energii:

$$\epsilon'(\lambda) = \frac{\hbar^2\lambda}{4\mu a^2} - \frac{3V_0\lambda^2}{(1+\lambda)^4}. \tag{2.8}$$

Szukanie miejsc zerowych funkcji (2.8) prowadzi do wielomianu czwartego stopnia ze względu na λ, a więc problem ma rozwiązanie analityczne. Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy cztery pierwiastki pochodnej (2.8), z których tylko dwa są dodatnie (i rzeczywiste) — a więc mogą być potencjalnym rozwiązaniem problemu:

$$\begin{cases} \lambda_1 = 0,05512502424328658 \\ \lambda_2 = 1,345042583224809 \end{cases}. \tag{2.9}$$

Obliczając drugą pochodną i wstawiając wartości λ_1 i λ_2 uzyskujemy

$$\begin{cases} \epsilon''(\lambda_1) = -5,529678602444047 \cdot 10^{-13}\ \mathrm{J} < 0 \\ \epsilon''(\lambda_2) = 9,04771066110724 \cdot 10^{-13}\ \mathrm{J} > 0 \end{cases}, \tag{2.10}$$

zatem funkcja (2.7) przyjmuje minimum dla $\lambda = \lambda_2$:

$$\mathscr{E} = \epsilon(\lambda_2) = -3,562393334123903 \cdot 10^{-13}\ \mathrm{J} = -2,223471236177181\ \mathrm{MeV} \approx -2,22\ \mathrm{MeV}. \tag{2.11}$$