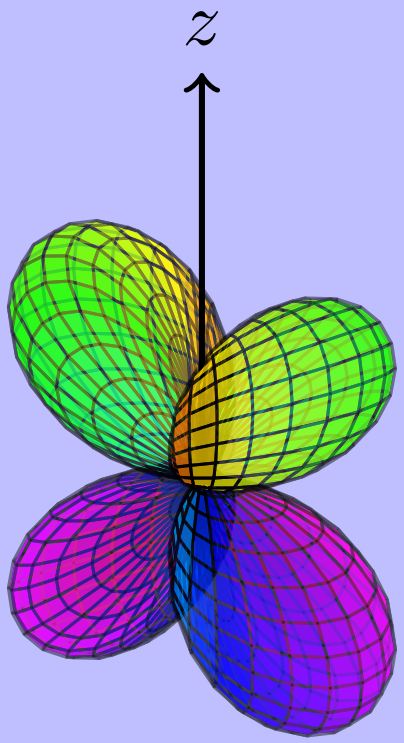
Modele matematyczne i metody symulacji w chemii teoretycznej

Robert W. Góra



Wrocław, 23 stycznia 2026

Spis treści

Wstęp matematyczny **3**

Postulaty mechaniki kwantowej **8**
2.1 Postulat I (o stanie układu kwantowego) 8
2.2 Postulat II (o reprezentacji wielkości mechanicznych) 13
2.3 Postulat III (o ewolucji w czasie stanu układu kwantowego) . 20
2.4 Postulat IV (o interpretacji wyników pomiarów) 26
2.5 Notacja Diraca 29
2.6 Operatory unitarne 29
2.7 Generatory 30
2.8 Równanie Schrödingera 33

Ścisłe rozwiązania **36**
3.1 Cząstka swobodna 36
3.2 Cząstka w jednowymiarowym pudle potencjału 39
3.3 Cząstka w dwuwymiarowym pudle potencjału i periodyczne warunki brzegowe 44
3.4 Oscylator (an)harmoniczny 48
3.5 Cząstka na powierzchni sfery. Rotator sztywny. 62
3.6 Atom wodoropodobny 69

Przybliżone metody rozwiązywania równania Schrödingera **76**
4.1 Rachunek wariacyjny 76
4.2 Metoda orbitali molekularnych 78
4.3 Rachunek zaburzeń 81

Wieloelektronowa funkcja falowa **84**
5.1 Spin 84
5.2 Wieloelektronowa funkcja falowa 85
5.3 Hamiltonian molekularny 90
5.4 Podział Borna–Oppenheimera 90
5.5 Oddziaływania międzycząsteczkowe 94

Uzupełnienia **100**
6.1 Układ okresowy 100
6.2 Wybrane stałe fizyczne 101

Rozdział 1
Wstęp matematyczny

1.1

Pochodna funkcji

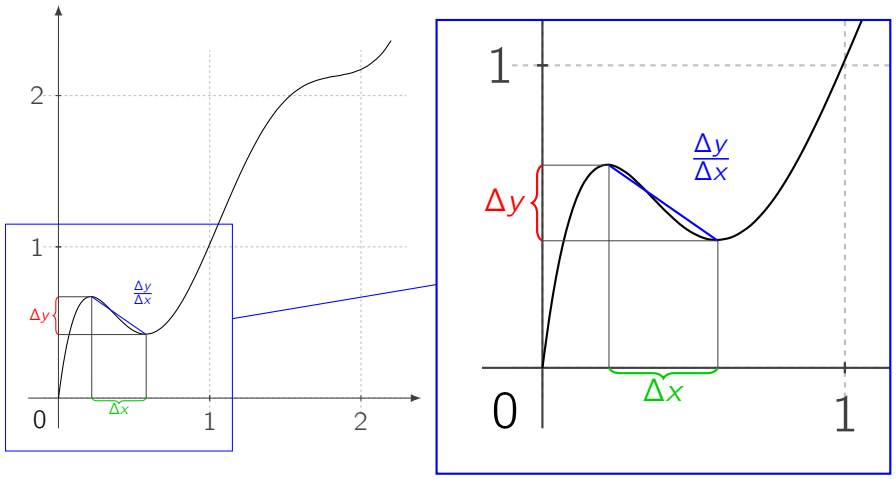
$$f'(a) = \lim_{h \to 0} \frac{f(a+h) - f(a)}{h}$$

$$(fg)' = f'g + fg'$$

$$f(g(x))' = f'(g(x)) \cdot g'(x)$$

1.2

Iloraz różnicowy



1.3

Całka nieoznaczona

$$\int f(x)\,dx = F(x) + C \quad \text{jeśli } F'(x) = f(x)$$

1.4

Całka oznaczona

$$\int_a^b f(x)\,dx = \lim_{N\to\infty} \sum_{k=0}^{N} \frac{b-a}{N} f\left(a + k\frac{b-a}{N}\right)$$

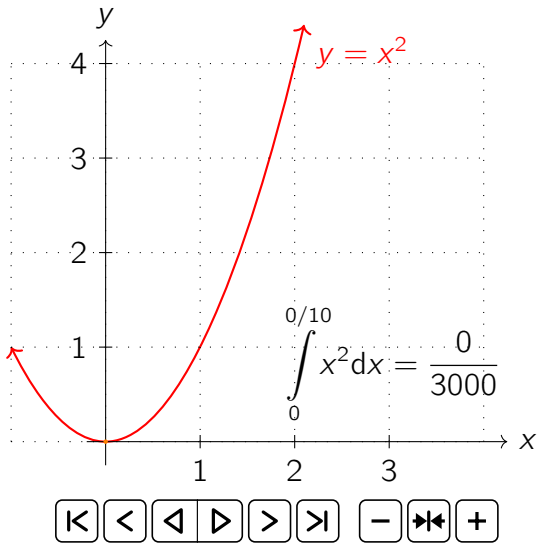
$$\int_a^b f(x)\,dx = F(b) - F(a) \quad \text{jeśli } F'(x) = f(x)$$

$$\int f(x)g'(x)\,dx = f(x)g(x) - \int f'(x)g(x)\,dx$$

$$\int_a^b f(g(t))g'(t)\,dt = \int_{g(a)}^{g(b)} f(x)\,dx$$

1.5

Całka oznaczona



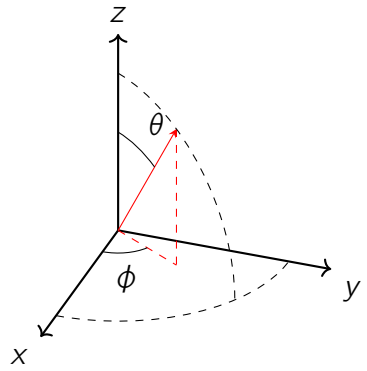
1.6

Pochodne i całki wybranych funkcji elementarnych

$\frac{d}{dx}k = 0$	$\int k\,dx = kx + C$
$\frac{d}{dx}x^a = ax^{a-1}$	$\int ax^n\,dx = \frac{ax^{n+1}}{n+1} + C$
$\frac{d}{dx}e^x = e^x$	$\int e^{ax}\,dx = \frac{1}{a}e^{ax} + C$
$\frac{d}{dx}\sin(x) = \cos(x)$	$\int \sin ax\,dx = -\frac{1}{a}\cos ax + C$
$\frac{d}{dx}\cos(x) = -\sin(x)$	$\int \cos ax\,dx = \frac{1}{a}\sin ax + C$

1.7

Układ współrzędnych sferycznych



$$\begin{cases} x &= r\,\sin\theta\,\cos\varphi \\ y &= r\,\sin\theta\,\sin\varphi \\ z &= r\,\cos\theta \end{cases}$$

$$\begin{cases} r &= \sqrt{x^2+y^2+z^2} \\ \theta &= \arccos\frac{z}{r} \\ \varphi &= \operatorname{atan2}(y,x) \end{cases}$$

$$\mathrm{d}\tau = r^2\sin\theta\,\mathrm{d}r\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\varphi$$

1

$$\nabla f = \frac{\partial f}{\partial r}\hat{\boldsymbol{r}} + \frac{1}{r}\frac{\partial f}{\partial \theta}\hat{\boldsymbol{\theta}} + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial f}{\partial \varphi}\hat{\boldsymbol{\varphi}}$$

$$\nabla^2 f = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial f}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}$$

1.8

Przydatne tożsamości trygonometryczne

Relacja Eulera
Korzystając ze wzoru de Moivre'a

$$e^{ix} = \cos(x) + i\sin(x)$$

można wyznaczyć wzór na $\cos(x+y)$:

$$e^{ix}e^{iy} = e^{i(x+y)}$$

$$\begin{aligned}(\cos(x)\cos(y) - \sin(x)\sin(y)) + \\ i(\cos(x)\sin(y) + \sin(x)\cos(y)) \\ = \cos(x+y) + i\sin(x+y)\end{aligned}$$

$$\cos(x+y) = \cos(x)\cos(y) - \sin(x)\sin(y)$$

1.9

Zadania - tydzień 1

Zadanie 1
Dla funkcji $\phi = \frac{1}{r}e^{-ar}$ wyznacz $\nabla^2\phi = a^2\phi$

Zadanie 2
Korzystając ze wzoru de Moivre'a $e^{\pm ix} = \cos(x) \pm i\sin(x)$ wyznacz wzory na

$$\sin(x\pm y) = \sin(x)\cos(y) \pm \cos(x)\sin(y)$$
$$\cos(x\pm y) = \cos(x)\cos(y) \mp \sin(x)\sin(y)$$

1.10

Zadanie 3
Oblicz następujące całki nieoznaczone:

$$\int \sin^2(x)\,dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4}\sin(2x) + C$$
$$\int \cos^2(x)\,dx = \frac{1}{2}x + \frac{1}{4}\sin(2x) + C$$
$$\int \sin^3(x)\,dx = -\cos(x) + \frac{\cos^3(x)}{3} + C$$
$$\int x^3 e^{-x^2}\,dx = -\frac{1}{2}e^{-x^2}(1+x^2) + C$$

1.11

Funkcja Γ Eulera
Funkcja gamma (zwana też gammą Eulera) — jedna z funkcji specjalnych, która rozszerza pojęcie silni na zbiór liczb rzeczywistych i zespolonych. Gdy część rzeczywista liczby zespolonej z jest dodatnia, to całka (całka Eulera):

$$\Gamma(z) = \int_0^{+\infty} t^{z-1}\,e^{-t}\,dt$$

jest zbieżna bezwzględnie.
Dla n całkowitych, dodatnich zachodzi:

$$\Gamma(n) = (n-1)!$$
$$\Gamma(n+\frac{1}{2}) = \frac{(2n-1)!!}{2^n}\sqrt{\pi}$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax}\,dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$$
$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2}\,dx = \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{2a^{\frac{n+1}{2}}}$$

gdzie:

$$n!! = \begin{cases} 1 & \text{dla } n = 0 \text{ lub } n = 1 \\ n\cdot(n-2)!! & \text{dla } n \geq 2 \end{cases}$$

1.12

Zadanie 4
Wiedząc, że $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\,dx = \sqrt{\pi}$ wyznacz zależność na

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2}\,dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}a^{-3/2}$$

[1]Funkcja $\arctan(y/x)$ zwracałaby te same wartości dla (y/x) i $(-y/-x)$

Rozdział 2
Postulaty mechaniki kwantowej

2.14

2.1 Postulat I (o stanie układu kwantowego)

Jak określić stan układu kwantowomechanicznego?
Stan układu o f stopniach swobody określa funkcja falowa $\Psi = \Psi(r_1, r_2, \ldots, r_f, t)$, zależna od współrzędnych uogólnionych r_i i czasu t. Współrzędne te oznaczymy dalej jako wektor $\vec{r}$:

$$\Psi = \Psi(\vec{r}, t)$$

2.15

Interpretacja statystyczna Maxa Borna

Iloczyn kwadratu modułu funkcji falowej i elementu objętości $d\tau$ określa prawdopodobieństwo, że w chwili t układ znajduje się w elemencie objętości $d\tau$ wskazywanym przez $\vec{r}$.

$$p(\vec{r}, t) = \Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t)\, d\tau$$

Dla jednej cząstki[a] prawdopodobieństwo znalezienia jej gdziekolwiek musi być równe jedności a zatem:

$$\int_\tau \Psi^*(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t)\, d\tau = 1$$

[a] zwyczajowo funkcje falowe wielocząstkowe normalizuje się do 1

2.16

Przykład
A jeśli warunek normalizacji nie jest spełniony?

$$\int_\tau \psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)\, d\tau = A$$

Ponieważ równanie Schrödingera jest liniowe, jeśli ψ jest jego rozwiązaniem to rozwiązaniem będzie również funkcja $N\psi$. Wystarczy pomnożyć naszą funkcję ψ przez odpowiednią stałą N aby warunek ten był spełniony

$$\int_\tau [N\psi(\vec{r}, t)]^*\, N\psi(\vec{r}, t)\, d\tau = A|N|^2 = 1$$

skąd $N = \pm\frac{1}{\sqrt{A}}$ ... albo $N = e^{i\phi}\frac{1}{\sqrt{A}}$ itd.

Przykład

Funkcja falowa stanu podstawowego cząstki związanej w jednowymiarowej prostokątnej studni potencjału o szerokości L ma postać

$$\psi = N \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right).$$

Proszę znaleźć stałą normalizacji N.

$$1 = \int_0^L \psi^* \psi \, dx = \int_0^L N^2 \sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) dx = \frac{1}{2} L N^2$$
$$\rightsquigarrow \quad \psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

Zadanie 1

Jeśli podzielimy studnię na 3 równe części, to jakie będzie prawdopodobieństwo znalezienia cząstki w tym stanie w skrajnych częściach studni a jakie w środkowej?

$$P_1 = \int_0^{\frac{L}{3}} \psi^* \psi \, dx = \int_0^{\frac{L}{3}} N^2 \sin^2(\frac{\pi x}{L}) \, dx$$
$$= \frac{2}{L} \int_0^{\frac{L}{3}} \frac{1}{2} \left(1 - \cos \frac{2\pi}{L} x\right) dx = \frac{1}{L} \int_0^{\frac{L}{3}} dx - \frac{1}{L} \int_0^{\frac{L}{3}} \cos \frac{2\pi}{L} x \, dx$$
$$= \frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2}{3}\pi\right) = 0.1955 = \int_{\frac{2}{3}L}^{L} \psi^* \psi \, dx = P_3$$
$$P_2 = \int_{\frac{L}{3}}^{\frac{2}{3}L} \psi^* \psi \, dx = \frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi} \left(\sin \frac{4}{3}\pi - \sin \frac{2}{3}\pi\right) = 0.6090$$

Stany kwantowe jako wektory

- Stan kwantowy reprezentowany jest przez wektor $|\psi\rangle$ w zespolonej przestrzeni Hilberta $\mathcal{H}$, który zawiera informacje o wielkościach mechanicznych układu (ich wartościach i prawdopodobieństwie).
- Przykładowo dla dyskretnego widma stanów energetycznych stan kwantowy reprezentowany jest przez liniową kombinację (superpozycję):

  $$|\psi\rangle = c_1 |E_1\rangle + c_2 |E_2\rangle + c_3 |E_3\rangle + \cdots = \sum_i c_i |E_i\rangle$$

  gdzie współczynniki c_i determinują prawdopodobieństwo pomiaru danej wartości.
- Ten sam stan kwantowy można zapisać również za pomocą możliwych wartości momentu pędu (lub innej wielkości mechanicznej):

  $$|\psi\rangle = a_1 |L_1\rangle + a_2 |L_2\rangle + a_3 |L_3\rangle + \cdots = \sum_i a_i |L_i\rangle$$

2.20

- Jednak nie wszystkie wielkości w mechanice kwantowej są dyskretne – przykładowo położenie elektronu. Jak wówczas zapisać stan układu?

$$|\psi\rangle = b_1 |x_1\rangle + b_2 |x_2\rangle + b_3 |x_3\rangle + \cdots$$

- Ponieważ możliwe położenia $|x_i\rangle$ zmieniają się w sposób ciągły:

$$|\psi\rangle = \int dx\, b(x) |x\rangle$$

gdzie $b(x)$ to de facto funkcja falowa w reprezentacji położeń, która jest w pewnym sensie listą współczynników przy każdym możliwym wektorze położenia.

2.21

Dlaczego potrzebujemy przestrzeni Hilberta?

- Mechanika kwantowa opisuje stany układu jako **wektory** w przestrzeni zespolonej, które można dodawać i skalować liniowo.
- Potrzebujemy struktury, która:
  - pozwala mierzyć „długości" i „kąty" (czyli amplitudy i prawdopodobieństwa),
  - zapewnia zupełność — każdy graniczny ciąg stanów ma sens fizyczny,
  - umożliwia reprezentację operatorów obserwabli i ewolucji czasowej.
- Taką strukturą jest **przestrzeń Hilberta** $\mathcal{H}$ – zupełna przestrzeń wektorowa z iloczynem skalarnym $\langle\cdot|\cdot\rangle$.
- Dzięki temu:
  - iloczyn skalarny daje regułę Borna: $p = |\langle\phi|\psi\rangle|^2$,
  - operatory hermitowskie reprezentują obserwable,
  - operatory unitarne opisują ewolucję i zmiany bazy.

2.22

Iloczyn wewnetrzny

- W przestrzeni kartezjańskiej iloczyn skalarny jest miarą kąta pomiędzy wektorami:

$$\vec{v} \cdot \vec{w} = v_1 w_1 + v_2 w_2 + v_3 w_3 + \cdots = |\vec{v}||\vec{w}| \cos\theta$$

- pozwala również wyznaczyć długość wektora:

$$|\vec{v}| = \sqrt{\vec{v} \cdot \vec{v}}$$

- iloczyn wewnętrzny jest uogólnieniem iloczynu skalarnego mapującym wektory na skalary:

$$\langle\psi|\phi\rangle = c$$
$$\langle\psi|\xi + \phi\rangle = \langle\psi|\xi\rangle + \langle\psi|\phi\rangle$$
$$\langle\psi|a\phi\rangle = a\langle\psi|\phi\rangle$$
$$\langle\psi|\phi\rangle = \langle\phi|\psi\rangle^*$$

2.23

- Iloczyn wewnętrzny będzie miarą wagi danego stanu w superpozycji (prawdopodobieństwa):

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i \, |E_i\rangle$$

$$\langle E_2|\psi\rangle = \langle E_2| \sum_i c_i \, |E_i\rangle = \sum_i c_i \, \langle E_2|E_i\rangle$$

dla ortonormalnej bazy

$$\langle E_i|E_j\rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{gdy } i = j, \\ 0, & \text{gdy } i \neq j. \end{cases}$$

gdzie δ_{ij} to tzw. delta Kroneckera, zatem

$$\langle E_2|\psi\rangle = \sum_i c_i \delta_{2i} = c_2 \delta_{22} = c_2$$

2.24

Rozważmy iloczyn wewnętrzny dwóch funkcji
$|\psi\rangle$ i $|\phi\rangle$ reprezentują stan układu jako superpozycję dyskretnych stanów energetycznych

$$\langle \psi|\phi\rangle = \Big(\sum_i |a_i E_i\rangle\Big)\Big(\sum_j |b_j E_j\rangle\Big) =$$

$$\sum_i \sum_j a_i^* b_j \, \langle E_i|E_j\rangle =$$

$$\sum_i \sum_j a_i^* b_j \delta_{ij} = \sum_i a_i^* b_i$$

dla rzeczywistych wsp. $\{a_i\}$ i $\{b_i\}$ otrzymaliśmy iloczyn skalarny w $\mathbb{R}^n$

2.25

Iloczyn wewnetrzny dla ciągłych liniowych kombinacji

- Podobnie jak dla przypadku dyskretnego chcemy otrzymać wsp. odpowiadający danemu położeniu:

$$\langle x_2|\psi\rangle = \langle x_2| \int dx \, b(x) \, |x\rangle$$

$$\int dx \, b(x) \, \langle x_2|x\rangle = b(x_2)$$

w tym celu wykorzystamy funkcję specjalną tzw. deltę Diraca $\delta(x)$:

$$b(x_2) = \int dx \, b(x) \delta(x_2 - x)$$

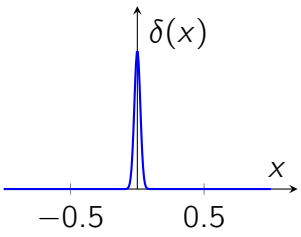
z definicji jedyną różną od zera wartość funkcji δ dostaniemy w pkt. x_2, zatem:

$$\int dx \, b(x_2)\delta(x_2 - x_2) = b(x_2) \underbrace{\int dx \, \delta(x_2 - x_2)}_{1} = b(x_2)$$

2.26

Właściwości funkcji delta Diraca

Funkcja $\delta(x)$ to funkcja idealizowana, skoncentrowana w punkcie $x = 0$. Formalnie: $\delta(x) = 0$ dla $x \neq 0$ oraz $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)\, dx = 1$



- Własność próbkująca:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x - x_0)\, dx = f(x_0)$$

- Przykładowo "ciasna" funkcja Gaussa:

$$\delta(x) = \lim_{a \to 0} \frac{1}{a\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2a^2}}$$

ale równie dobrze:

$$\lim_{a \to 0} \frac{1}{x\pi} \sin\left(\frac{x}{a}\right)$$

2.27

- Podobnie jak dla przypadku dyskretnego chcemy otrzymać wsp. odpowiadający danemu położeniu:

$$\langle x_2|\psi\rangle = \langle x_2| \int dx\, b(x)\, |x\rangle$$

$$\int dx\, b(x)\, \langle x_2|x\rangle = b(x_2)$$

w tym celu wykorzystamy funkcję specjalną tzw. deltę Diraca $\delta(x)$:

$$b(x_2) = \int dx\, b(x)\delta(x_2 - x)$$

2.28

Rozważmy iloczyn wewnętrzny dwóch funkcji

$|\psi\rangle$ i $|\phi\rangle$ reprezentują stan układu jako superpozycję ciągłych położeń

$$\langle\psi|\phi\rangle = \left(\int dx\, \psi(x)\, \langle x|\right) \left(\int dy\, \phi(y)\, |y\rangle\right) =$$

$$\iint dxdy\, \psi^*(x)\phi(y)\, \langle x|y\rangle =$$

$$\iint dxdy\, \psi^*(x)\phi(y)\delta(x - y) =$$

$$\int dx\, \psi^*(x)\phi(x)$$

Jak widać w tym wypadku iloczyn wewnętrzny dany jest całką z iloczynu funkcji. Dlatego taką całkę często nazywany iloczynem skalarnym.

2.29

2.2 Postulat II (o reprezentacji wielkości mechanicznych)

Dla każdej obserwabli definiujemy operator
Wielkości mechaniczne opisujące cząstkę (jej energia, wektory położenia, pędu, momentu pędu itp.) reprezentowane są przez *liniowe operatory hermitowskie* działające w przestrzeni funkcji falowych.

2.30

Liniowy?
Operator taki spełnia następujący warunek:

$$\hat{A}(c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2) = c_1\hat{A}\Psi_1 + c_2\hat{A}\Psi_2$$

gdzie c_1 i c_2 są dowolnymi liczbami zespolonymi.

Hermitowski?
Operator taki spełnia następujący warunek:

$$\int_\tau \psi^* \hat{A}\phi \, d\tau = \int_\tau [\hat{A}\psi]^* \phi \, d\tau$$

2.31

Dlaczego Hermitowski?
Ważną cechą operatorów Hermitowskich jest to, że ich wartości własne są zawsze rzeczywiste!
Popatrzmy np. na następujące równanie własne:

$$\hat{p}\psi = p\psi$$
$$\hat{p}^*\psi^* = p^*\psi^*$$

jeśli pomnożymy oba równania odpowiednio przez ψ^* i ψ i scałkujemy po całej przestrzeni to prawdą musi być również, że $p^* = p$, a to oznacza że wartości własne muszą być rzeczywiste.

$$\int \psi^* \hat{p}\psi \, d\tau = p \int \psi^* \psi \, d\tau$$
$$\int \psi \hat{p}^* \psi^* \, d\tau = p^* \int \psi^* \psi \, d\tau$$
$$\int \psi^* \hat{p}\psi \, d\tau = \int [\hat{p}\psi]^* \psi \, d\tau$$
$$p^* = p$$

2.32

Kolejna ważna cecha operatorów Hermitowskich
Różnym wartością własnym operatora Hermitowskiego odpowiadają funkcje ortogonalne ale nawet gdy jednej wartości własnej odpowiada więcej funkcji własnych to ich liniowa kombinacja jest również funkcją własną i w rezultacie *zawsze można skonstruować ortogonalny zbiór funkcji własnych operatora hermitowskiego*. Jeśli więc wartości a_k są dyskretne wtedy odpowiadające im funkcje własne są ortonormalne:

$$\int_\tau \phi_k^*(\vec{r})\phi_l(\vec{r})\, d\tau = \delta_{kl} = \begin{cases} 1\,, & \text{gdy} \quad k = l\,, \\ 0\,, & \text{gdy} \quad k \neq l\,. \end{cases}$$

2.33

Łatwo sprawdzić, że tak jest w istocie
Jeśli operator $\hat{A}$ jest hermitowski, to

$$\int \phi_k^* \hat{A}\phi_l\, d\tau - \int [\hat{A}\phi_k]^* \phi_l\, d\tau = 0$$

Jednak z założenia rozpatrujemy funkcje własne tego operatora, więc

$$\hat{A}\phi_k = a_k\phi_k$$
$$\hat{A}\phi_l = a_l\phi_l$$

a stąd

$$(a_l - a_k^*) \int \phi_k^*\phi_l\, d\tau = 0$$

2.34

Operatory jako liniowa transformacja

Operatory reprezentują wielkości mechaniczne a ich działanie na wektor stanu ($|\psi\rangle$) powinno zwrócić liczbę. W algebrze liniowej odpowiada to liniowej mapie przestrzeni wektorowej na skalarną (tzw. liniowemu funkcjonałowi):

$$L\vec{v} \to c$$

Przykład w $\mathbb{R}^2$
Rozważmy transformację L_x, która działając na wektor zwróci jego *x-ową* składową:

$$L_x \begin{bmatrix} -1 \\ 3 \end{bmatrix} = -1$$

Jak wygląda macierz L_x? Łatwo sprawdzić, że to wektor $\begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix}$:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 \\ 3 \end{bmatrix} = -1$$

2.35

Funkcjonały liniowe również tworzą przestrzeń wektorową (tzw. przestrzeń dualną). Dla danej przestrzeni wektorowej V V^* jest przestrzenią

wektorową wszystkich liniowych funkcjonałów $V^* = \{ L : V \to \mathbb{F}, \quad \mathbb{F} = \mathbb{R} \text{ lub } \mathbb{C}\}$

$$\begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} \rightsquigarrow \begin{bmatrix} a & b \end{bmatrix}$$

Wróćmy do przykładu w $\mathbb{R}^2$:

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = 1 \cdot a + 0 \cdot b$$

ale również

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix} = 1 \cdot a + 0 \cdot b = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$$

2.36

Zatem działanie liniowego funkcjonału L_ϕ jest tożsame z iloczynem wewnętrznym z pewnym wektorem $\vec{\phi}$ (to nie przypadek ale de facto treść twierdzenia Riesza):

$$L_\phi \vec{\psi} = \langle \phi | \psi \rangle$$

Wróćmy do przykładowego wektora danego jako liniowa kombinacja ortonormalnych wektorów stanu $|\psi\rangle = \sum_i c_i |E_i\rangle$ gdzie współczynniki c_i mogliśmy wyznaczyć biorąc iloczyn wewnętrzny $c_i = \langle E_i | \psi \rangle$. Podstawmy je do równania:

$$|\psi\rangle = \sum_i \underbrace{c_i}_{\langle E_i|\psi\rangle} |E_i\rangle = \sum_i \langle E_i|\psi\rangle |E_i\rangle =$$
$$\sum_i |E_i\rangle \langle E_i|\psi\rangle = \underbrace{\Big(\sum_i |E_i\rangle \langle E_i| \Big)}_{\vec{I}} |\psi\rangle$$

2.37

Operatory hermitowskie i unitarne

- **Hermitowski** ($A^\dagger = A$): wartości własne rzeczywiste, baza ortonormalna wektorów własnych (twierdzenie spektralne).
- **Unitarny** ($U^\dagger U = I$): zachowuje iloczyny skalarne i normy.
- W mechanice kwantowej: obserwable $\leftrightarrow$ operatory hermitowskie, ewolucja i zmiana bazy $\leftrightarrow$ operatory unitarne.

2.38

Iloczyn operatorów nie zawsze jest komutatywny
Ważną cechą operatorów jest to, że ich iloczyny mogą nie być przemienne: np. dla dwóch operatorów $\hat{A}$ i $\hat{B}$ może zachodzić relacja:

$$[\hat{A}, \hat{B}] \equiv \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} \neq 0$$

Przykład
Sprawdźmy to dla operatorów położenia i pędu. Dla uproszczenia obliczmy komutator $[\hat{x}, \hat{p}_x]$

$$\begin{aligned}[\hat{x}, \hat{p}_x]\phi(x) &= -xi\hbar\frac{\partial}{\partial x}\phi(x) + i\hbar\frac{\partial}{\partial x}x\phi(x) \\ &= i\hbar\left(-x\frac{\partial\phi(x)}{\partial x} + \phi(x) + x\frac{\partial\phi(x)}{\partial x}\right) \\ &= i\hbar\phi(x)\end{aligned}$$

2.39

Przydatne relacje komutacyjne:
Dla operatorów A,B i C zachodzą relacje:

$$[A, A] = 0$$

$$[A, B] + [B, A] = 0$$

$$[A, B + C] = [A, B] + [A, C]$$

$$[A + B, C] = [A, C] + [B, C]$$

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$$

$$[AB, C] = [A, C]B + A[B, C]$$

2.40

Przykład. Zbadaj komutatory:

- $[x^2, p_x] = 2i\hbar x$
- $[x^n, p_x] = ni\hbar x^{n-1}$
- $[l_x, l_y] = y[p_z, z]p_x + p_y[z, p_z]x = i\hbar l_z$
- $[x, p_x^2] = [x, p_x]p_x - p_x[p_x, x] = 2i\hbar p_x$
- $[H, p_x] = [\frac{p_x^2}{2m} + v(x), p_x] = [v(x), p_x] = i\hbar\frac{\partial v(x)}{\partial x}$

2.41

W rozwiązaniach skorzystamy z reguły iloczynu:

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B, \qquad [A, BC] = [A, B]C + B[A, C],$$

oraz z relacji kanonicznych:

$$[x_i, p_j] = i\hbar\delta_{ij}, \qquad [x_i, x_j] = 0, \qquad [p_i, p_j] = 0.$$

- Komutator $[x^2, p_x]$

$$\begin{aligned}[x^2, p_x] &= [x \cdot x, p_x] \\ &= x[x, p_x] + [x, p_x]x \\ &= x(i\hbar) + (i\hbar)x \\ &= 2i\hbar x.\end{aligned}$$

- Komutator ogólny $[x^n, p_x]$
  Dowód przez indukcję po n.
  Dla $n = 1$:
  $$[x, p_x] = i\hbar.$$
  Krok indukcyjny:
  $$\begin{aligned}[x^{n+1}, p_x] &= [x \cdot x^n, p_x] \\ &= x[x^n, p_x] + [x, p_x]x^n \\ &= x(i\hbar n x^{n-1}) + (i\hbar)x^n \\ &= i\hbar(n+1)x^n.\end{aligned}$$
  Zatem
  $$[x^n, p_x] = i\hbar n x^{n-1}.$$
- Komutator momentów pędu $[l_x, l_y] = i\hbar l_z$
  Przypomnienie:
  $$l_x = yp_z - zp_y, \qquad l_y = zp_x - xp_z, \qquad l_z = xp_y - yp_x.$$
  $$\begin{aligned}[l_x, l_y] &= [yp_z - zp_y,\ zp_x - xp_z] \\ &= [yp_z, zp_x] + [yp_z, -xp_z] + [-zp_y, zp_x] + [-zp_y, -xp_z].\end{aligned}$$
  Liczymy po kolei:
  $$[yp_z, zp_x] = y[p_z, z]p_x = y(-i\hbar)p_x = -i\hbar\, yp_x,$$
  pozostałe dwa środkowe wyrazy są zerowe,
  $$[-zp_y, -xp_z] = [zp_y, xp_z] = x[z, p_z]p_y = i\hbar x p_y.$$
  Sumując:
  $$[l_x, l_y] = -i\hbar y p_x + i\hbar x p_y = i\hbar(xp_y - yp_x) = i\hbar l_z.$$
- Komutator $[x, p_x^2]$
  $$\begin{aligned}[x, p_x^2] &= [x, p_x p_x] \\ &= [x, p_x]p_x + p_x[x, p_x] \\ &= (i\hbar)p_x + p_x(i\hbar) \\ &= 2i\hbar p_x.\end{aligned}$$
- Komutator $[H, p_x]$
  Dla
  $$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + v(x),$$
  mamy
  $$\begin{aligned}[H, p_x] &= \left[\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}, p_x\right] + [v(x), p_x] \\ &= 0 + [V(x), p_x],\end{aligned}$$

bo $[p_i^2, p_x] = 0$ dla $i = x, y, z$.
Dla gładkiej funkcji $f(x)$ zachodzi tożsamość

$$[f(x), p_x] = i\hbar f'(x),$$

zatem

$$[H, p_x] = i\hbar \frac{dv(x)}{dx}.$$

Z równań Heisenberga:

$$\frac{dp_x}{dt} = \frac{1}{i\hbar}[p_x, H] = -\frac{dV(x)}{dx},$$

czyli otrzymujemy operatorową wersję II zasady Newtona.

- Wyniki końcowe:

$$\boxed{[x^2, p_x] = 2i\hbar x}, \qquad \boxed{[x^n, p_x] = i\hbar n x^{n-1}}, \qquad \boxed{[l_x, l_y] = i\hbar l_z},$$

$$\boxed{[x, p_x^2] = 2i\hbar p_x}, \qquad \boxed{[H, p_x] = i\hbar \frac{dV(x)}{dx}}.$$

Reguły tworzenia operatorów

Obserwable reprezentowane są przez operatory, które spełniają poniższe relacje komutacyjne:
$[q, p_{q'}] = i\hbar\delta_{qq'} \quad [q, q'] = 0 \quad [p_q, p_{q'}] = 0$
gdzie $q \in x, y, z$ oznacza współrzędne położenia a p_q sprzężone kanonicznie składowe pędu.

2.42

Reguły tworzenia operatorów w reprezentacji położeń

Wielkość mechaniczna	Odpowiadający jej operator
x	$\hat{x} = x\cdot$
p_x	$\hat{p_x} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$
$p = mv$	$\hat{p} = -i\hbar\nabla = -i\hbar\left(\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}\right)$
$T = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$	$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$
$V(x)$	$\hat{V}(x) = V(x)\cdot$
$E = T + V$	$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$

2.43

Zadanie 2
Pokazać, że operator pędu $\hat{p}$ jest operatorem hermitowskim. Dla uproszczenia zajmijmy się przypadkiem jednowymiarowym.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)\hat{p}_x\phi(x)\,dx = -\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x)i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\phi(x)\,dx =$$
$$-i\hbar[\phi^*(x)\phi(x)]_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} i\hbar\frac{\partial}{\partial x}\phi^*(x)\phi(x)\,dx =$$
$$\int_{-\infty}^{\infty} [\hat{p}_x\phi]^*(x)\phi(x)\,dx$$

2.44

Zadanie 3
Sprawdzić, czy funkcje e^{-ax}, e^{-ax^2} są funkcjami własnymi operatora $\frac{d}{dx}$. Pierwsza jest a druga nie.

Zadanie 4
Sprawdzić, czy funkcje e^{-ar}, $\frac{e^{-ar}}{r}$ są funkcjami własnymi składowej radialnej operatora ∇^2 we współrzędnych sferycznych:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}$$

Pierwsza nie a druga tak.

2.45

Zadanie 5
Korzystając z klasycznej definicji momentu pędu $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ znaleźć składowe operatora momentu pędu.

$$\mathbf{L} = \begin{vmatrix} \hat{i} & \hat{j} & \hat{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

$$\hat{L}_x = -i\hbar y\frac{\partial}{\partial z} + i\hbar z\frac{\partial}{\partial y}$$
$$\hat{L}_y = -i\hbar z\frac{\partial}{\partial x} + i\hbar x\frac{\partial}{\partial z}$$
$$\hat{L}_z = -i\hbar x\frac{\partial}{\partial y} + i\hbar y\frac{\partial}{\partial x}$$

Zadanie 6
Udowodnić, następującą relację komutacyjną:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z$$

2.46

2.3 Postulat III (o ewolucji w czasie stanu układu kwantowego)

Krótkie wprowadzenie do mechaniki Lagrange'a i Hamiltona

- Mechanika Newtonowska bazuje na siłach i drugiej zasadzie dynamiki.
- Mechanika Lagrange'a i Hamiltona korzysta z *zasady najmniejszego działania*.
- Ułatwia analizę układów z więzami i stanowi pomost do mechaniki kwantowej.
- Podstawowe wielkości:
  - Lagrangian $L = T - V$,
  - Hamiltonian $H = T + V$,
  - Działanie $S = \int L\, dt$.

2.47

Zasada najmniejszego działania

$$\delta S = 0, \quad S = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t)\, dt$$

- Trajektoria rzeczywista minimalizuje (lub ekstremalizuje) działanie.
- q — współrzędne uogólnione, $\dot{q}$ — prędkości uogólnione.
- Warunek $\delta S = 0$ prowadzi do równań Eulera-Lagrange'a:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

2.48

Przykład

Rozważmy prosty przykład dla cząstki w jednowymiarowym potencjale:

$$L = \frac{mv^2}{2} - V(x) = \frac{m\dot{q}^2}{2} - V(q)$$

Wstawmy powyższy L do równań Eulera-Lagrange'a:

$$\begin{aligned}
&\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \\
&\frac{d}{dt}\left(m\dot{q}\right) + \frac{\partial V(q)}{\partial q} = 0 \\
&m\ddot{q} = -\frac{\partial V(q)}{\partial q} \quad \rightsquigarrow \quad F = -\nabla V
\end{aligned}$$

Formalizm Lagrange'a nie wymaga jawnego wprowadzania sił - wszystko wynika ze skalarnego potencjału.

2.49

Formalizm Hamiltona

- Przejście od prędkości do pędów:

$$p_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}$$

- Hamiltonian:

$$H(q, p, t) = \sum_i p_i \dot{q}_i - L$$

- Równania Hamiltona:

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}$$

- Zestaw równań I rzędu — często wygodniejszy do numerycznych rozwiązań.

2.50

Przykład: Oscylator harmoniczny

- Współrzędna uogólniona: x
- Położenie równowagi: $x = 0$
- Energia kinetyczna:

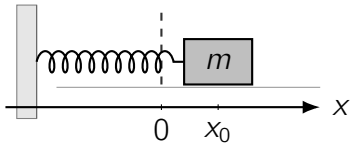
$$T = \frac{1}{2} m \dot{x}^2$$

- Energia potencjalna:

$$V = \frac{1}{2} k x^2$$

- Równanie ruchu:

$$m\ddot{x} + kx = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \ddot{x} + \omega^2 x = 0$$



2.51

Równania ruchu oscylatora
Ansatz: $x(t) = A\cos(\omega t) + B\sin(\omega t)$ gdzie $\omega^2 = \frac{k}{m}$ Istotnie jesli wstawimy to rozwiązanie do równania

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 x$$

otrzymamy

$$\frac{d}{dt}(-A\omega\sin(\omega t) + B\omega\cos(\omega t)) = -\omega^2 x(t)$$

Pozostaje nałożyć warunki początkowe:

$$\begin{cases} x(0) = x_0 & \rightsquigarrow A = x_0 \\ \frac{dx}{dt}(0) = 0 & \rightsquigarrow B = 0 \end{cases}$$

Zatem

$$\boxed{x(t) = x_0\cos(\omega t)}$$

2.52

Oscylator harmoniczny - formalizm Lagrange'a
Współrzędna uogólniona:

$$q = x$$

Lagrangian:

$$L = T - V = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - \frac{1}{2}kx^2$$

Równanie Eulera–Lagrange'a:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial L}{\partial x} = 0$$

prowadzi do równania ruchu:

$$m\ddot{x} + kx = 0$$

2.53

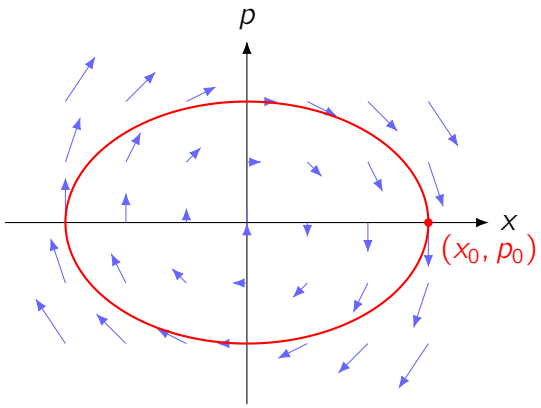
Oscylator harmoniczny — formalizm Hamiltona

- Hamiltonian:
$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$
gdzie
$$p = \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} = m\dot{x}$$
- Równania Hamiltona:
$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = \frac{p}{m} \qquad \text{lub} \qquad p = m\frac{dx}{dt}$$
$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -kx \qquad\qquad \frac{dp}{dt} = -kx$$
- Połączenie równań prowadzi do tego samego równania ruchu (wstawiając $\dot{p} = m\ddot{x}$ do drugiego równania i dzieląc przez m otrzymamy $\ddot{x} + \frac{k}{m}x = 0$).

2.54

Przestrzeń fazowa — oscylator harmoniczny

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix} x \\ p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p/m \\ -kx \end{pmatrix}$$



Pole wektorowe: $\dot{x} = \frac{p}{m}$, $\dot{p} = -kx$. Czerwona krzywa to trajektoria dla stałej energii - elipsa $\dfrac{x^2}{2E/k} + \dfrac{p^2}{2mE} = 1$.

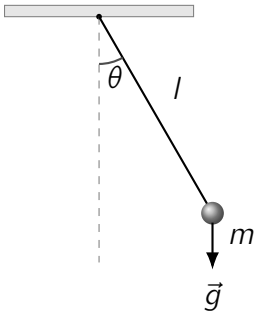
2.55

Przykład: Wahadło proste

- Uogólniona współrzędna: $q = \theta$
- Energia kinetyczna:
$$T = \frac{1}{2}ml^2\dot{\theta}^2$$
- Energia potencjalna:
$$V = mgl(1 - \cos\theta)$$

- Lagrangian:

$$L = T - V = \frac{1}{2} m l^2 \dot{\theta}^2 - mgl(1 - \cos\theta)$$



2.56

Równania ruchu wahadła

$$\frac{d}{dt}\left(ml^2\dot{\theta}\right) + mgl\sin\theta = 0$$

$$\Rightarrow \ddot{\theta} + \frac{g}{l}\sin\theta = 0$$

- Nieliniowe równanie ruchu.
- Dla małych wychyleń $\sin\theta \approx \theta$:

$$\ddot{\theta} + \frac{g}{l}\theta = 0$$

— ruch harmoniczny prosty.

2.57

Formalizm Lagrange'a — Wahadło proste

- Współrzędna uogólniona:

$$q = \theta$$

- Energia kinetyczna:

$$T = \frac{1}{2} m (l\dot{\theta})^2 = \frac{1}{2} m l^2 \dot{\theta}^2$$

- Energia potencjalna:

$$V = mgl(1 - \cos\theta)$$

- Lagrangian:

$$L = T - V = \frac{1}{2} m l^2 \dot{\theta}^2 - mgl(1 - \cos\theta)$$

- Równanie Eulera–Lagrange'a:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{\theta}}\right) - \frac{\partial L}{\partial \theta} = 0$$

- Równanie ruchu:

$$\ddot{\theta} + \frac{g}{l}\sin\theta = 0$$

$\sin\theta \approx \theta$ dla małych wychyleń ruch harmoniczny prosty

2.58

Rozwiązanie równania ruchu — Wahadło proste (Lagrange)

- Równanie ruchu:
$$\ddot{\theta} + \frac{g}{l}\sin\theta = 0$$
- Dla małych wychyleń: $\sin\theta \approx \theta$
$$\ddot{\theta} + \omega_0^2\theta = 0 \qquad \text{gdzie } \omega_0 = \sqrt{\frac{g}{l}}$$
- Rozwiązanie ogólne:
$$\theta(t) = \Theta_0 \cos(\omega_0 t + \varphi)$$
- Równanie opisuje prosty ruch harmoniczny z częstością ω_0 i amplitudą Θ_0.
- Okres drgań:
$$T = \frac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi\sqrt{\frac{l}{g}}$$

2.59

Rozwiązanie równania ruchu — Wahadło proste (Hamilton)

- Zmienna uogólniona: $q = \theta$, pęd uogólniony:
$$p_\theta = ml^2\dot{\theta}$$
- Hamiltonian:
$$H = \frac{p_\theta^2}{2ml^2} + mgl(1 - \cos\theta)$$
- Równania Hamiltona:
$$\dot{\theta} = \frac{\partial H}{\partial p_\theta} = \frac{p_\theta}{ml^2} \qquad \dot{p_\theta} = -\frac{\partial H}{\partial \theta} = -mgl\sin\theta$$
- Dla małych wychyleń: $\sin\theta \approx \theta$
$$\dot{p_\theta} = -mgl\theta \qquad \Rightarrow \qquad \ddot{\theta} + \frac{g}{l}\theta = 0$$
- Rozwiązanie:
$$\theta(t) = \Theta_0\cos(\omega_0 t + \varphi), \qquad p_\theta(t) = -ml^2\omega_0\Theta_0\sin(\omega_0 t + \varphi)$$

2.60

Ewolucja w czasie stanu cząstki
Ewolucja w czasie stanu układu reprezentowanego przez funkcję falową $\Psi(\vec{r}, t)$, określona jest zależnym od czasu równaniem Schrödingera
$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\vec{r}, t)$$

Znajomość $\Psi(\vec{r}, t_0)$ pozwala na wyznaczenie jej w $t_0 + dt$
$$\Psi(\vec{r}, t_0 + dt) = \Psi(\vec{r}, t_0) - \frac{i}{\hbar}\hat{H}\Psi\, dt$$

2.61

Niezależne od czasu równanie Schrödingera
Jeśli Hamiltonian nie zależy od czasu to równanie to można formalnie rozwiązać rozdzielajac zmienne:

$$
\begin{aligned}
i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} &= \hat{H}\Psi(\vec{r},t)\\
i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r})f(t)}{\partial t} &= \hat{H}\psi(\vec{r})f(t) \quad \text{dla } \hat{H}\neq\hat{H}(t)\\
i\hbar\frac{1}{f(t)}\frac{\partial f(t)}{\partial t} &= \frac{\hat{H}\psi(r)}{\psi(r)} = E
\end{aligned}
$$

$$
\left.\begin{array}{l}\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})\\ \frac{df(t)}{f(t)} = -\frac{i}{\hbar}Edt\end{array}\right\} \quad \rightsquigarrow f(t)\propto e^{-iEt/\hbar}
$$

$$
\rightsquigarrow \Psi(\vec{r},t) = e^{-iEt/\hbar}\psi(\vec{r})
$$

2.62

2.4 Postulat IV (o interpretacji wyników pomiarów)

Idealny pomiar wielkości mechanicznej
Wynikiem pojedynczego pomiaru wielkości mechanicznej A może być *tylko* pewna wartość własna a_k operatora $\hat{A}$, odpowiadająca funkcji własnej $\phi_k = \phi_k(r)$ (nie zależącej od czasu) i spełniającej następujące równanie własne:

$$
\hat{A}\phi_k = a_k\phi_k \qquad k = 1,2,\ldots,M
$$

Operator może mieć nieskończenie wiele wartości własnych.

2.63

Wynik pomiaru wielkości mechanicznej
Jeśli operatory $\hat{H}$ i $\hat{A}$ komutują to znaczy $[\hat{H},\hat{A}] = 0$, to można znaleźć *wspólny* zbiór funkcji własnych tych operatorów

$$
\left.\begin{array}{l}\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n\\ \hat{A}\phi_k = a_k\phi_k\end{array}\right\} \quad \rightsquigarrow \quad \left.\begin{array}{l}\hat{H}\psi_{nk} = E_n\psi_{nk}\\ \hat{A}\psi_{nk} = a_k\psi_{nk}\end{array}\right\}
$$

Postuluje się, że w stanie stacjonarnym o energii E_n opisanym funkcją falową ψ_{nk} wynik pomiaru wielkości mechanicznej A powinien zawsze dać wartość równą wartości własnej a_k. Ponadto jeśli dwa operatory wielkości mechanicznych komutują to można te wielkości zmierzyć jednocześnie z dowolną dokładnością.

2.64

Przykład
Jeśli założymy jednoczesną ostrą mierzalność wielkości A i B to istnieje wówczas wspólny układ zupełny funkcji własnych tych operatorów

$$\hat{A}\psi_k = a_k\psi_k$$
$$\hat{B}\psi_k = b_k\psi_k$$

rozpatrzmy dowolną kombinację liniową tych funkcji własnych $\Psi = \sum_k c_k\psi_k$

$$\begin{aligned}[\hat{A},\hat{B}]\Psi &= (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\sum_k c_k\psi_k = \\ &= \sum_k c_k(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\psi_k = \\ &= \sum_k c_k(\hat{A}b_k - \hat{B}a_k)\psi_k = \\ &= \sum_k c_k(a_kb_k - b_ka_k)\psi_k = 0\end{aligned}$$

2.65

Uogólniona Zasada Heisenberga, nierówność Schwartza
Jeśli badanie jednoczesnej ostrej mierzalności dwóch wielkości fizycznych sprowadza się do badania odpowiedniego komutatora to jeśli ΔA i ΔB oznaczają średnie odchylenia standardowe wielkości A i B ($\Delta A = \sqrt{\langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2}$) to można dowieść, że

$$\Delta A\Delta B \geq \frac{1}{2}|\langle[\hat{A}\hat{B}]\rangle|$$

2.66

Ale jeśli nie komutują ...
Jeśli dwa operatory $\hat{H}$ i $\hat{A}$ nie komutują to znaczy $[\hat{H},\hat{A}] \neq 0$, to funkcja ψ_n nie będzie zwykle równa żadnej funkcji własnej $\hat{A}$ ale można przedstawić ją w postaci rozwinięcia:

$$\psi_n = \sum_{k=1}^{M} c_k\phi_k$$

ponieważ funkcje ϕ_k muszą być ortonormalne a funkcja ψ_n unormowana współczynniki c_k muszą spełniać warunek

$$\sum_{k=1}^{M} c_k^* c_k = 1$$

2.67

Ale jest nadzieja (matematyczna) ...

Postuluje się, że jeśli funkcja falowa ψ_n ma postać daną równaniem

$$\psi_n = \sum_{k=1}^{M} c_k \phi_k$$

to wyniku pojedynczego pomiaru wielkości A nie da się przewidzieć, a funkcja falowa po pomiarze staje się funkcją własną odpowiadającej zmierzonej wartości własnej ...

Można natomiast określić jej wartość średnią (spodziewaną):

$$\overline{a} = \frac{\int \psi_n^* \hat{A} \psi_n \, d\tau}{\int \psi_n^* \psi_n \, d\tau} = \sum_{k=1}^{M} c_k^* c_k a_k$$

2.68

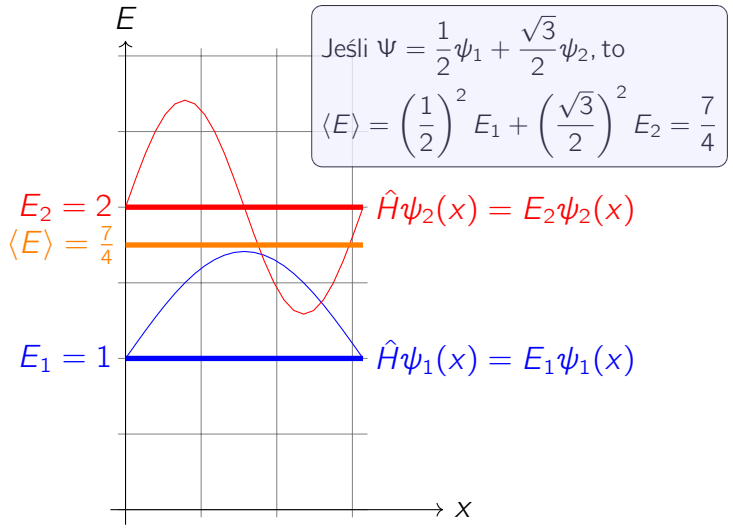
Jeśli nasza obserwabla zależy wyłącznie od położenia ...

... to wyrażenie na wartość średnią jest identyczne jak w fizyce klasycznej. Jeśli podzielimy całą przestrzeń na nieskończenie wiele elementów objętości $d\tau$ to wartość średnia będzie równa sumie iloczynów wartości funkcji w punkcie P i prawdopodobieństwa napotkania cząstki w tym punkcie.

$$\overline{f} = \frac{\int f(P) \psi_n^*(P) \psi_n(P) \, d\tau}{\int \psi_n(P)^* \psi_n(P) \, d\tau}$$

2.69

Przykładowy wynik pomiaru energii



2.70

2.5 Notacja Diraca

$\int \psi^* \phi \, d\tau \equiv \langle \psi \vert \phi \rangle$	iloczyn skalarny wektorów w przestrzeni Hilberta
$\int \psi^* \hat{A} \phi \, d\tau \equiv \langle \psi \vert \hat{A} \phi \rangle$	iloczyn skalarny funkcji ψ i $\hat{A}\phi$ (element macierzowy operatora $\hat{A}$)

2.71

Przykład
Zapiszmy warunek Hermitowskości operatora w tej notacji. Jeśli operator $\hat{A}$ jest hermitowski, to

$$\int \phi_k^* \hat{A} \phi_l \, d\tau = \int [\hat{A}\phi_k]^* \phi_l \, d\tau$$

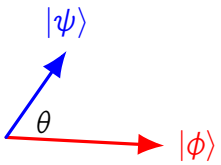
Ten sam warunek zapisany w notacji Diraca

$$\langle \phi_k \vert \hat{A} \phi_l \rangle = \langle \hat{A}\phi_k \vert \phi_l \rangle$$

2.72

2.6 Operatory unitarne

Transformacja unitarna



Czy istnieje operator, który zachowuje iloczyn wewnętrzny dwóch wektorów stanu?

$$\langle \psi \vert \phi \rangle \stackrel{?}{=} \langle \hat{U}\psi \vert \hat{U}\phi \rangle$$

Tak. Przykładowo dla dwóch wektorów ich rotacja zachowuje niezmienioną długość i kąt między nimi a zatem i iloczyn skalarny.

$$|\psi||\phi| \cos(\theta) = |\hat{U}\psi||\hat{U}\phi| \cos(\theta_U)$$

W ogólności operatory, które zachowują iloczyn wewnętrzny $\langle \psi \vert \phi \rangle$ to tzw. operatory unitarne (których *sprzężenie hermitowskie jest równe ich odwrotności*):

$$\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$$

Operatory unitarne reprezentują niejako *uogólnione rotacje*.

2.73

Warunek $\hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$ zachowuje iloczyn wewnętrzny

$$\langle \psi \vert \phi \rangle \stackrel{?}{=} \langle \hat{U}\psi \vert \hat{U}\phi \rangle = \langle \psi \vert \hat{U}^\dagger \hat{U} \vert \phi \rangle = \langle \psi \vert \hat{U}^{-1}\hat{U} \vert \phi \rangle = \langle \psi \vert \hat{I} \vert \phi \rangle$$

$$\langle \hat{U}\psi \vert \hat{U}\phi \rangle = \langle \psi \vert \phi \rangle$$

Rozważmy następujące zagadnienie własne

$$\hat{U}|\omega\rangle = \lambda|\omega\rangle$$

gdzie $\langle\omega|\omega\rangle = 1$. Zadziałajmy $\hat{U}$ na ten iloczyn:

$$\langle\hat{U}\omega|\hat{U}\omega\rangle = \langle\lambda\omega|\lambda\omega\rangle = \lambda\lambda^*\langle\omega|\omega\rangle = |\lambda|^2 = 1$$

Wartości własne operatorów unitarnych mają jednostkową magnitudę (stąd nazwa "unitarne"). Co zrozumiałe skoro wartości własne skalują długość wektora.

2.74

Co reprezentują iloczyny wewnętrzne w QM?
Co do zasady iloczyn wewnętrzny dwóch wektorów w mechanice kwantowej reprezentuje prawdopodobieństwo

$$|\langle E_i|\psi\rangle|^2 = P(E_i)$$

zatem *działanie operatorów unitarnych na iloczyn wewnętrzny zachowuje prawdopodobieństwo*

$$|\langle\hat{U}E_i|\hat{U}\psi\rangle|^2 = P(E_i)$$

$$\langle\hat{U}\psi|\hat{U}\psi\rangle = 1$$

W szczególności operatory rotacji $\hat{R}(\theta)$, translacji $\hat{T}(\vec{a})$ i ewolucji czasowej $\hat{U}(t)$ powinny być unitarne aby zachować prawdopodobieństwo.

2.75

2.7 Generatory

Czym są generatory w mechanice klasycznej?

$$E \rightsquigarrow \frac{\partial}{\partial t} \quad p \rightsquigarrow \frac{\partial}{\partial x}$$
$$x \rightsquigarrow \frac{\partial}{\partial p} \quad L \rightsquigarrow \frac{\partial}{\partial \theta}$$

Wektor stanu $\psi(q,t)$ w QM vs. Lagrangian $\mathcal{L}(t,x,\dot{x})$
Wektor $|\psi\rangle$ reprezentuje stan układu kwantowomechanicznego, możliwe położenia x, pędy p, energie E etc.

$$|\psi\rangle$$

W mechanice Newtonowskiej nie ma ona swojego odpowiednika. Analogiczną rolę pełni Lagrangian $\mathcal{L}$, w ujęciu Lagrange'a, odwołującym się do zasady najmniejszego (ekstremalnego) działania Hamiltona:

$$\mathcal{L}$$

2.76

Lagrangian $\mathcal{L}(t, x, \dot{x})$

Lagrangian to funkcja $\mathcal{L}(t, x, \dot{x})$ reprezentująca stan klasycznego układu mechanicznego, zależąca od czasu t, położenia $x(t)$ i prędkości $\dot{x}(t)$ cząstek w układzie, zdefiniowana jako różnica pomiędzy ich energią kinetyczną i potencjalną:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x)$$

Trajektorie $x(t)$ determinują punkty stacjonarne całki działania:

$$S[\mathcal{L}] = \int_{t_i}^{t_f} dt\mathcal{L}\left(t, x(t), \dot{x}(t)\right)$$

2.77

x(t) determinuje całka działania $S[\mathcal{L}]$

$$S[\mathcal{L}] = \int_{t_i}^{t_f} dt\ \mathcal{L}(t, x(t), \dot{x}(t)) \qquad S[\mathcal{L}] = \int_{t_i}^{t_f} dt\ \mathcal{L}(t, x(t), \dot{x}(t))$$



Funkcja $x(t)$, dla której $S[\mathcal{L}]$ jest stacjonarna spełnia równania Eulera-Lagrangea:

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial x} = \frac{d}{dt}\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{x}}$$

wstawiając $\mathcal{L} = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x)$ otrzymujemy:

$$-\frac{dV(x)}{dx} = \frac{d}{dt}(m\dot{x}) \rightsquigarrow m\ddot{x} = ma = F$$

2.78

Interpretacja $\mathcal{L}$

Interpretując $\mathcal{L}$ jako stan naszego układu to zmiany pędu cząstek związane są ze zmianami $\mathcal{L}$ względem położeń:

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial x} = \frac{d}{dt}p$$

z kolei wstawiając $\mathcal{L} = \frac{p^2}{2m} - V(x)$ otrzymujemy:

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial p} = \frac{p}{m} = \frac{d}{dt}x$$

Innymi słowy jeśli t i x są stałe to analiza zmian stanu układu $\mathcal{L}$ jest równoważna analizie zmian położeń w czasie.

2.79

Interpretacja $\mathcal{L}$

Nieco bardziej zawiła jest interpretacja zależności $\mathcal{L}$ od czasu:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\mathcal{L}(t,x(t),\dot{x}(t)) &= \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial t}+\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial x}\frac{dx}{dt}+\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{x}}\frac{d\dot{x}}{dt}\\ &= \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial t}+\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial x}\dot{x}+\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{x}}\frac{d\dot{x}}{dt}\\ &= \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial t}+\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{x}}\right)\dot{x}+\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{x}}\frac{d\dot{x}}{dt}\\ &= \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial t}+\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{x}}\dot{x}\right)\end{aligned}$$

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial t}+\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{x}}\dot{x}\right)=\frac{d}{dt}\mathcal{L}$$

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial t}=\frac{d}{dt}\left(\mathcal{L}-\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\dot{x}}\dot{x}\right)=\frac{d}{dt}\left(\mathcal{L}-m\dot{x}\dot{x}\right)=-\frac{d}{dt}E$$

Analogicznie analizując stan układu $\mathcal{L}$ dla stałych x i p analizujemy zmiany energii E w czasie.

2.80

Zatem czym są generatory w mechanice klasycznej?

$$E\rightsquigarrow\frac{\partial}{\partial t}\quad p\rightsquigarrow\frac{\partial}{\partial x}$$
$$x\rightsquigarrow\frac{\partial}{\partial p}\quad L\rightsquigarrow\frac{\partial}{\partial\theta}$$

Innymi słowy zależność $\mathcal{L}$ względem jakiegoś parametru fizycznego jest równoważna ewolucji czasowej sprzężonego parametru. Zmiana położeń jest generatorem zmian pędu, zmiana energii jest generatorem ewolucji czasowej etc.

$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial x}=\frac{d}{dt}p\qquad\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial p}=\frac{d}{dt}x$$
$$\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial t}=-\frac{d}{dt}E\quad\frac{\partial\mathcal{L}}{\partial\theta}=\frac{d}{dt}L$$

Jeśli $\mathcal{L}\iff|\psi\rangle$, to intuicyjnie operator energii generuje ewolucję czasową stanu układu:

$$\frac{d}{dt}|\psi\rangle\rightsquigarrow\hat{E}$$

2.81

2.8 Równanie Schrödingera

Operator ewolucji czasowej $\hat{U}(t)$
W mechanice klasycznej energia generuje ewolucję czasową układu:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} = -\frac{d}{dt}E$$

Aby opisać ewolucję czasową stanu układu kwantowomechanicznego $|\psi(t)\rangle$ konieczne jest wprowadzenie odpowiedniego operatora – operatora ewolucji czasowej $\hat{U}(t)$, który działając na wektor stanu propaguje ten wektor w czasie:

$$\hat{U}(2fs)|\psi\rangle = |\psi(2fs)\rangle$$

2.82

Operator ewolucji czasowej $\hat{U}(t)$
Jakie właściwości powinien mieć $\hat{U}(t)$?

- $\hat{U}(0)$ powinno zwrócić niezmieniony $|\psi\rangle$

$$\hat{U}(0)|\psi\rangle = |\psi\rangle \rightsquigarrow \hat{U}(0) = \hat{I}$$

- Ewolucja w czasie jest odwracalna a zatem musi istnieć $\hat{U}^{-1}(t)$
- Propagacja wektora stanu powinna zachować probabilistyczną interpretację (zachować całkowite prawdopodobienstwo)

$$\langle \hat{U}(t)\psi|\hat{U}(t)\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1$$

Jest to cecha operatorów unitarnych!

2.83

Operator ewolucji czasowej $\hat{U}(t)$ **jest unitarny**
Propagacja wektora stanu powinna zachować probabilistyczną interpretację (zachować całkowite prawdopodobienstwo)

$$\langle \hat{U}(t)\psi|\hat{U}(t)\psi\rangle = \langle\psi|\psi\rangle = 1$$

Jest to cecha operatorów unitarnych!

$$\begin{aligned}
\langle \hat{U}\psi|\hat{U}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{U}^\dagger\hat{U}|\psi\rangle &= \langle\psi|\psi\rangle \\
\langle\psi|\hat{U}^\dagger\hat{U}|\psi\rangle &= \langle\psi|\hat{I}|\psi\rangle \\
\langle\psi|\hat{U}^\dagger\hat{U}|\psi\rangle - \langle\psi|\hat{I}|\psi\rangle &= 0 \\
\langle\psi|\hat{U}^\dagger\hat{U} - \hat{I}|\psi\rangle &= 0
\end{aligned}$$

Można pokazać, że operator $\hat{U}^\dagger\hat{U} - \hat{I}$ jest hermitowski:[a]

$$(\hat{U}^\dagger\hat{U} - \hat{I})^\dagger = (\hat{U}^\dagger\hat{U})^\dagger - \hat{I}^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{U} - \hat{I}$$

[a] sprzężenie hermitowskie iloczynu oznacza zmianę kolejności i dystrybucję sprzężenia

2.84

Operator ewolucji czasowej $\hat{U}(t)$ jest unitarny
Ponieważ operator $\hat{U}^\dagger\hat{U}-\hat{I}$, nazwijmy go $\hat{A}$, jest hermitowski, posiada ortonormalną bazę funkcyjną $\{|a_i\rangle\}$

$$\begin{aligned}\langle\psi|\hat{U}^\dagger\hat{U}-\hat{I}|\psi\rangle &= 0\\ \langle\psi|\hat{A}|\psi\rangle &= 0\end{aligned}$$

Równanie to musi być spełnione dla dowolnego stanu, a zatem i dla dowolnego $|a_i\rangle$, gdzie $\hat{A}|a_i\rangle = \lambda_i|a_i\rangle$

$$\langle a_i|\hat{A}|a_i\rangle = 0 \rightsquigarrow \langle a_i|\lambda_i|a_i\rangle = 0 \rightsquigarrow \lambda_i\langle a_i|a_i\rangle = 0 \rightsquigarrow \lambda_i = 0$$

Wartości własne $\hat{A}$ są równe 0! Zatem działając na dowolny wektor stanu $|\psi\rangle$

$$\hat{A}|\psi\rangle = \hat{A}\sum_i c_i|a_i\rangle = \sum_i c_i\hat{A}|a_i\rangle = \sum_i c_i 0|a_i\rangle = 0$$

A zatem:

$$\hat{A} = \hat{U}^\dagger\hat{U}-\hat{I} = 0 \rightsquigarrow \hat{U}^\dagger\hat{U} = \hat{I} \rightsquigarrow \hat{U}^\dagger\hat{U}\hat{U}^{-1} = \hat{I}\hat{U}^{-1} \rightsquigarrow \hat{U}^\dagger = \hat{U}^{-1}$$

2.85

Działanie operatora $\hat{U}(t)$
Rozważmy działanie operatora $\hat{U}(t)$ dla infitezymalnie małej zmiany czasu dt. Pozwoli to rozwinąć operator w szereg Taylora:

$$\begin{aligned}\hat{U}(dt) &= \hat{U}(0) + \dot{\hat{U}}(0)dt + \hat{\mathcal{O}}(dt^2)\\ \hat{U}(dt) &= \hat{I} + \dot{\hat{U}}(0)dt + \hat{\mathcal{O}}(dt^2)\\ \hat{U}(dt)|\psi\rangle &= |\psi\rangle + \dot{\hat{U}}(0)dt|\psi\rangle + \hat{\mathcal{O}}(dt^2)|\psi\rangle\\ |\psi(dt)\rangle &= |\psi\rangle + \dot{\hat{U}}(0)dt|\psi\rangle + \hat{\mathcal{O}}(dt^2)|\psi\rangle\\ |\psi(dt)\rangle - |\psi\rangle &= \dot{\hat{U}}(0)dt|\psi\rangle + \hat{\mathcal{O}}(dt^2)|\psi\rangle\\ \frac{|\psi(dt)\rangle - |\psi\rangle}{dt} &= \dot{\hat{U}}(0)|\psi\rangle + \frac{\hat{\mathcal{O}}(dt^2)}{dt}|\psi\rangle\\ \lim_{dt\to 0}\frac{|\psi(dt)\rangle - |\psi\rangle}{dt} &= \dot{\hat{U}}(0)|\psi\rangle + \lim_{dt\to 0}\frac{\hat{\mathcal{O}}(dt^2)}{dt}|\psi\rangle\\ \frac{d}{dt}|\psi\rangle &= \dot{\hat{U}}(0)|\psi\rangle\end{aligned}$$

2.86

Działanie operatora $\hat{U}(t)$
Nie wykorzystaliśmy jeszcze unitarności operatora ewolucji czasowej. Rozważmy wpierw unitarność rozwinięcia Taylora:

$$\begin{aligned}
\hat{I} &= \hat{U}^{-1}(dt)\hat{U}(dt) = \hat{U}^{\dagger}(dt)\hat{U}(dt) \\
\hat{I} &= \left(\hat{I} + \dot{\hat{U}}^{\dagger}(0)dt + \hat{\mathcal{O}}(dt^2)^{\dagger}\right)\left(\hat{I} + \dot{\hat{U}}(0)dt + \hat{\mathcal{O}}(dt^2)\right) \\
\hat{I} &= \hat{I} + \dot{\hat{U}}^{\dagger}(0)dt + \dot{\hat{U}}(0)dt + \hat{\mathcal{O}}(dt^2) \\
0 &= \dot{\hat{U}}^{\dagger}(0) + \dot{\hat{U}}(0) + \frac{\hat{\mathcal{O}}(dt^2)}{dt} \\
\dot{\hat{U}}^{\dagger}(0) &= -\dot{\hat{U}}(0)
\end{aligned}$$

A zatem operator ewolucji czasowej jest antyhermitowski! Łatwo sprawdzić, że iloczyn takiego operatora z jednostką urojoną i daje operator hermitowski:

$$(i\dot{\hat{U}}(0))^{\dagger} = \dot{\hat{U}}^{\dagger}(0)i^{\dagger} = i\dot{\hat{U}}(0) = \hat{H}$$

2.87

Działanie operatora $\hat{U}(t)$
Wracając do wyprowadzonego równania różniczkowego otrzymujemy:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}|\psi\rangle &= \dot{\hat{U}}(0)|\psi\rangle \\
\frac{d}{dt}|\psi\rangle &= \left(\frac{\hat{H}}{i}\right)|\psi\rangle \\
i\frac{d}{dt}|\psi\rangle &= \hat{H}|\psi\rangle
\end{aligned}$$

2.88

Ewolucja czasowa wektora stanu
Zakładając jedynie odwracalność ewolucji czasowej i zachowanie całkowitego prawdopodobieństwa otrzymaliśmy prawie kompletne RS - ewolucja czasowa wektora stanu jest równa działaniu jakiegoś operatora hermitowskiego na ten wektor:

$$i\frac{d}{dt}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle$$

Aby ustalić jaką wielkość fizyczną reprezentuje operator $\hat{H}$ musimy odwołać się do fizycznej intuicji z mechaniki klasycznej w ujęciu Lagrange'a:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial t} = -\frac{d}{dt}E$$

W mechanice klasycznej to energia generuje ewolucję czasową układu a zatem $\hat{H}$ to Hamiltonian. Pozostaje jeszcze wprowadzenie stałej zapewniającej odpowiednie jednostki:

$$i\hbar\frac{d}{dt}|\psi\rangle = \hat{H}|\psi\rangle$$

2.89

Rozdział 3
Ścisłe rozwiązania

3.90

3.1 Cząstka swobodna

Cząstka swobodna w jednowymiarowej przestrzeni
Rozważmy cząstkę poruszającą się swobodnie w nieograniczonym jednowymiarowym obszarze w stałym (a więc równie dobrze zerowym) potencjale. Hamiltonian cząstki można wtedy zapisać następująco:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$$

a równanie Schrödingera

$$\frac{d^2}{dx^2}\Psi_n(x) = -\frac{2mE_n}{\hbar^2}\Psi_n(x)$$

3.91

Dygresja - liniowe równania różniczkowe drugiego rzędu
Jest to w zasadzie jedyny typ równań różniczkowych jakie rozwiązujemy w mechanice kwantowej. Prosty przykład takiego równania to:

$$\frac{d^2y}{dx^2} + k^2y = 0$$

Aby je rozwiązać zakładamy, że $y = exp(lx)$ co po podstawieniu prowadzi do

$$(l^2 + k^2)y = 0$$

czyli, że $l = \pm ik$ i $y = exp(\pm ikx)$. Mamy więc dwa niezależne rozwiązania a ponieważ nasze równanie różniczkowe jest liniowe ich liniowa kombinacja jest również jego rozwiązaniem:

$y = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ lub korzystając ze wzoru Eulera
$y = C\cos kx + D\sin kx$

3.92

Wracając do naszego równania ...

$$\frac{d^2}{dx^2}\Psi_n(x) = -\frac{2mE_n}{\hbar^2}\Psi_n(x)$$

jego rozwiązaniem jest funkcja falowa

$$\Psi_n(x) = Ae^{ik_nx} + Be^{-ik_nx}$$

gdzie $k_n^2 = \frac{2mE_n}{\hbar^2}$. Ponieważ nie występują żadne warunki brzegowe, nie ma więc ograniczeń dla wartości E_n.

3.93

Zadania tydzień 3–4

Zadanie 1

Aby zrozumieć znaczenie współczynników A i B wyznaczmy wartości własne operatora momentu pędu przyrównując je kolejno do zera:
Jeśli $B = 0$

$$\hat{p}\Psi_n(x) = \frac{\hbar}{i}\frac{d\Psi_n(x)}{dx} = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}Ae^{ik_nx} = k_n\hbar Ae^{ik_nx} = k_n\hbar\Psi_n(x)$$

Jeśli $A = 0$

$$\hat{p}\Psi_n(x) = \frac{\hbar}{i}\frac{d\Psi_n(x)}{dx} = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}Be^{-ik_nx} = -k_n\hbar Be^{-ik_nx} = -k_n\hbar\Psi_n(x)$$

Jak widać funkcja falowa $\Psi_n(x)$ jest superpozycją dwóch funkcji własnych operatora momentu pędu odpowiadających cząstce poruszającej się z tą samą prędkością w kierunku dodatnich lub ujemnych wartości x.

3.94

Zadanie 2

Sprobujmy powtórzyć to rozumowanie dla alternatywnego zapisu rozwiązania:

$$\Psi_n(x) = C\cos kx + D\sin kx$$

Okazuje się, że przyrównując C lub D do zera nie dostajemy funkcji własnej operatora pędu. Funkcja jest prawdopodobnie superpozycją (dwóch?) stanów własnych. Jakich?
Jeśli $D = 0$

$$\hat{p}\Psi_n(x) = \frac{\hbar}{i}\frac{d\Psi_n(x)}{dx} = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}C\cos k_nx = ik_n\hbar C\sin k_nx$$

Ponieważ $\cos z = \frac{e^{iz}+e^{-iz}}{2}$ funkcję można zapisać następująco:

$$\Psi_n(x) = C\cos kx = \frac{1}{2}Ce^{ik_nx} + \frac{1}{2}Ce^{-ik_nx}$$

Jak widać funkcja falowa $\Psi_n(x)$ jest superpozycją dwóch funkcji własnych operatora momentu pędu z równymi współczynnikami rozwinięcia. Analogicznie dla $\sin z = \frac{e^{iz}-e^{-iz}}{2i}$.

3.95

Relacja de Broglie'a

Popatrzmy raz jeszcze na szczególne Rozwiązanie równania

$$\frac{d^2}{dx^2}\Psi_n(x) = -\frac{2mE_n}{\hbar^2}\Psi_n(x)$$

które można zapisać jako $\Psi_n(x) = Ce^{\pm ik_n x}$ gdzie $k_n^2 = \frac{2mE_n}{\hbar^2}$. Jeśli przyjmiemy, że wszędzie $V(x) = 0$ funkcję falową możemy zapisać korzystając z klasycznej relacji energii kinetycznej i pędu ($2mE_n = p_n^2$):

$$\Psi_n(x) = C\exp\left\{\left(\pm i\frac{p_n}{\hbar}x\right)\right\} = C\left[\cos\left(\frac{2\pi p_n}{h}x\right) \pm i\sin\left(\frac{2\pi p_n}{h}x\right)\right]$$

Jak widać $\frac{h}{p}$ musi być długością fali. Fali de Broglie'a.

3.96

Stan cząstki swobodnej opisuje pakiet fal

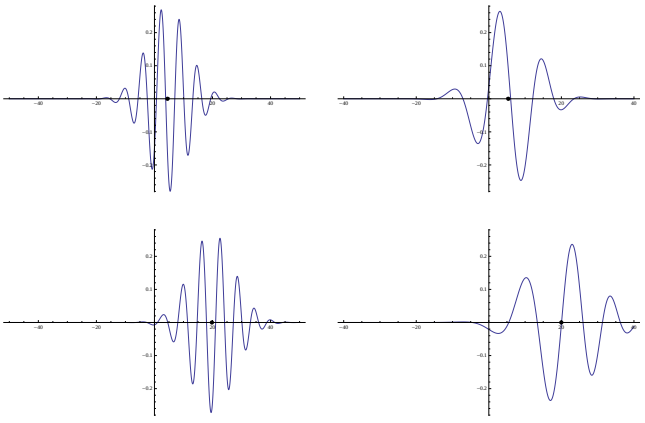
Jeśli energia cząstki swobodnej (jej pęd) nie jest dokładnie znana lub jeśli spróbujemy ją zmierzyć, stan cząstki nie będzie już opisany falą monochromatyczną a raczej superpozycją szeregu różnych fal

$$\Psi = \sum_n c_n\psi_n$$

Pakiet taki zlokalizowany będzie w przestrzeni ponieważ wszędzie poza małym obszarem (środek którego porusza się ze średnią prędkością $< p > /m$) dojdzie do wygaszenia się fal ψ_n w wyniku interferencji.

3.97

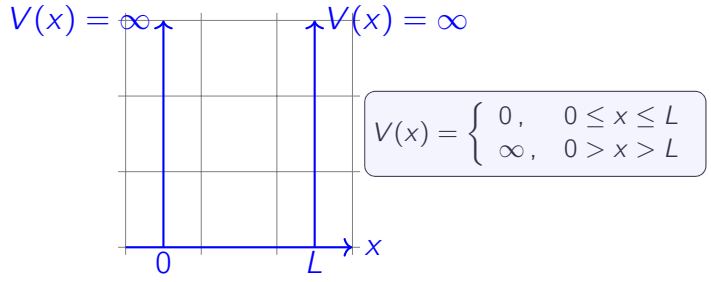
$< p >= 1$ $< p >= 0.5$



3.98

3.2 Cząstka w jednowymiarowym pudle potencjału

Jeden z najprostszych przypadków dla których równanie Schrödingera można rozwiązać analitycznie to cząstka w nieskończonym jednowymiarowym prostokątnym pudle potencjału.



3.99

Równanie Schrödingera dla cząstki w nieskończonej studni potencjału

Jest w zasadzie identyczne z tym dla cząstki swobodnej . . .

$$\frac{d^2}{dx^2}\Psi_n(x) = -\frac{2mE_n}{\hbar^2}\Psi_n(x)$$

tym razem jednak funkcja falowa musi spełniać pewne warunki brzegowe - w szczególności zanikać wykładniczo na nieskończenie małej odległości na granicach studni.

3.100

Równanie Schrödingera dla cząstki w nieskończonej studni potencjału

Proste wyjaśnienie daje zapisanie równania Schrödingera dla obszarów z nieskończonym potencjałem:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi_n(x) = (E-\infty)\Psi_n(x)$$

Jeśli więc $\Psi_n(x)$ jest funkcją klasy Q pochodna po lewej stronie musi być skończona a wtedy $\Psi_n(x) = 0$

3.101

Jeśli równania różniczkowe są takie same . . .

. . . to i rozwiązania powinny być takie same:

$$\begin{aligned}\Psi_n(x) &= A\exp\left(i\frac{p_n}{\hbar}x\right) + B\exp\left(-i\frac{p_n}{\hbar}x\right)\\ &= C\cos\left(\frac{p_n x}{\hbar}\right) + D\sin\left(\frac{p_n x}{\hbar}\right)\end{aligned}$$

. . . zmienią się jedynie warunki brzegowe:

$\Psi_n(0) = 0$ a zatem $C = 0$

$\Psi_n(L) = D\sin\left(\frac{p_n L}{\hbar}\right) = 0$ a zatem $p_n = \frac{n\pi\hbar}{L}$

$$\Psi_n(x) = D\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$

3.102

Stałą D znajdujemy z warunku normalizacji

$$1 = \int_0^L \psi^*\psi \, dx = \int_0^L D^2 \sin^2\left(\frac{\pi x}{L}\right) \, dx = \frac{1}{2} L D^2$$

$$\rightsquigarrow \quad \psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$$

Aby znaleźć energię wystarczy podstawić naszą funkcję falową do równania Schrödingera

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = E\sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

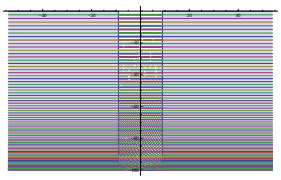
$$E = \frac{(n\pi\hbar)^2}{2mL^2} = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$$

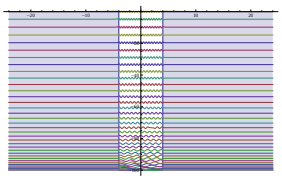
3.103

Co się stanie jeśli zaczniemy zmniejszać wymiary naszego pudła do porównywalnych z rozmiarami cząsteczki?

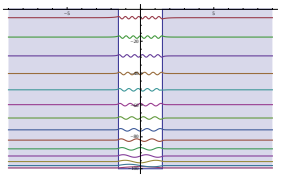
Popatrzmy na rozwiązania otrzymane dla cząstki w studni o skończonym potencjale dla zmniejszającej się szerokości studni (rozwiązanie jest wprawdzie bardzo podobne jak w przypadku cząstki w nieskończenie głębokiej studni potencjału . . . niestety nie jest analityczne; pozwala jednak lepiej zrozumieć dlaczego funkcja falowa musi zanikać jeśli potencjał jest nieskończony).

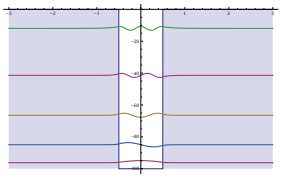
3.104





3.105

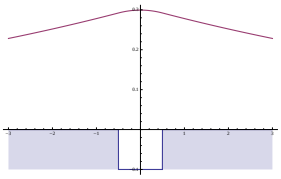


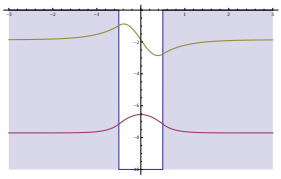


Albo zwiększać potencjał przy stałej szerokości pudła

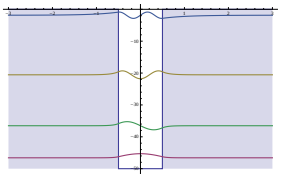
. . .

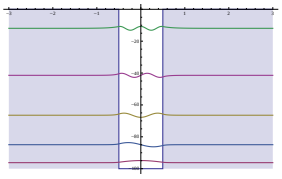
3.106





3.107





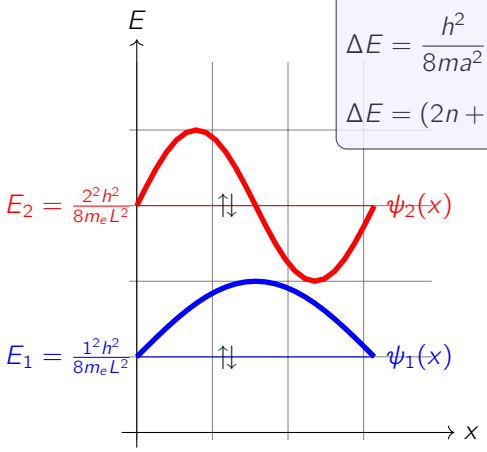
Wnioski?

- Energia może przyjmować jedynie dyskretne wartości (są one tym gęściejsze im silniejszy jest potencjał lokalizujący cząstkę i im szersza jest studnia potencjału)
- energia kinetyczna cząstki zamkniętej w dowolnym obszarze przestrzeni nie może być równa zeru

3.108

Proste zastosowania - FEMO

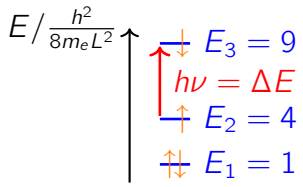
$$\Delta E = E_{n+1} - E_n$$
$$\Delta E = \frac{h^2}{8ma^2}\left((n+1)^2 - n^2\right)$$
$$\Delta E = (2n+1)\frac{h^2}{8ma^2}$$



3.109

Zadania tydzień 3–4

Zadanie 3



Wyznaczyć maksimum pasma absorpcjnego dla przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ dla cząsteczki butadienu $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$. Można przyjąć, że $R_{C-C} = 1.46$Å, $R_{C=C} = 1.34$Å. Oszacujmy szerokość pudła jako sumę długości wiązań: $L = 1.34+1.46+1.34 = 4.14$Å Ponieważ mamy 4 elektrony π, najniższa energia wzbudzenia to:

$$\Delta E = E_3 - E_2 = (5)\frac{h^2}{8ma^2} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Tak wyznaczona długość fali odpowiadająca maksimum pasma absorpcyjnego wynosi $113nm$, ale dla nieco większej (o $R_{C=C} = 1.34$Å) długości pudła 5.48Å wynosi $198.1nm$ i jest już bliska wartości $210.0nm$ obserwowanej eksperymentalnie.

3.110

Zadanie 4

Wyznaczyć maksimum pasma absorpcjnego dla przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ dla cząsteczki heksa-1,3,5-trienu $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$ w przybliżeniu metody FEMO. Można przyjąć, że $R_{C-C} = 1.46$Å, $R_{C=C} = 1.34$Å. Oszacujmy szerokość pudła jako sumę długości wiązań plus jedną długość wiązania $R_{C=C}$: $L = 1.34 + 1.46 + 1.34 + 1.46 + 1.34 + 1.34 = 8.28$Å Ponieważ mamy 6 elektronów π to przyjmując $L = 8.28$Å długość fali odpowiadającą maksimum pasma absorpcyjnego obliczymy następująco:

$$\Delta E = E_4 - E_3 = (7)\frac{h^2}{8ma^2} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \rightsquigarrow \quad \lambda = 323nm$$

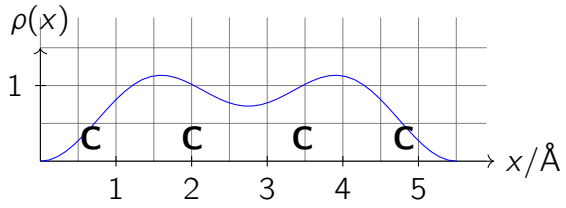
wynosi $323nm$.

3.111

Zadanie 5

Wyznacz rozkład gęstości elektronowej $\rho(x)$ butadienu w stanie podstawowym w modelu FEMO. Można przyjąć, że elektrony są w tym modelu cząstkami niezależnymi.

$$\begin{aligned}\rho(x) &= 2\psi_1^2 + 2\psi_2^2 = 2\frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) + 2\frac{2}{L}\sin^2\left(\frac{2\pi}{L}x\right) \\ &= \frac{4}{L}\left[\sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) + \sin^2\left(\frac{2\pi}{L}x\right)\right]\end{aligned}$$

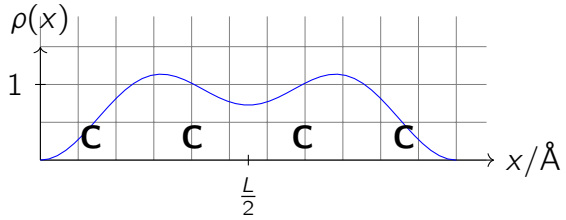


3.112

Zadanie 6

Rozkład gęstości π–elektronowej $\rho_\pi(x)$ butadienu w stanie podstawowym w modelu FEMO przewiduje, że nawet w miejscu gdzie chemik narysowałby wiązanie pojedyncze gęstość ta jest niezerowa. Jaka jest jej minimalna wartość w tym obszarze? Można przyjąć, że elektrony są w tym modelu cząstkami niezależnymi. Formalnie należałoby znaleźć ekstrema . . . ale korzystając z symetrii wiemy, że chodzi o gęstośc w punkcie $x = \frac{L}{2}$, stąd

$$\rho(x) = 2\psi_1^2 + 2\psi_2^2 = \frac{4}{L}\left[\sin^2\left(\frac{\pi}{L}x\right) + \sin^2\left(\frac{2\pi}{L}x\right)\right]$$
$$= \frac{4}{L}\left[\sin^2\left(\frac{\pi}{2}\right) + \sin^2(\pi)\right] = \frac{4}{L}$$



3.113

Zadanie 7

Oblicz wartość oczekiwane $\langle x\rangle$, $\langle x^2\rangle$, $\langle p_x\rangle$ i $\langle p_x^2\rangle$ dla elektronu w pierwszym stanie wzbudzonym butadienu $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ w modelu FEMO. Zakładamy, że elektron związany jest w jednowymiarowej prostokątnej studni potencjału o szerokości $L = 0.548nm$ a funkcja falowa cząstki w tym stanie ma postać $\psi = \sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$ gdzie $n = 3$

$$\int_0^L \psi^* x\psi\, dx = \frac{2}{L}\int_0^L x\sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\, dx = \frac{2}{L}\int_0^L \frac{x}{2}\left[1-\cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)\right] dx =$$
$$= \frac{1}{L}\int_0^L x\, dx - \int_0^L x\cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)\, dx = \left|\begin{array}{ll} f(x)=x & g'(x)=\cos\frac{2n\pi x}{L} \\ f'(x)=1 & g(x)=\frac{L}{2n\pi}\sin\frac{2n\pi x}{L}\end{array}\right|$$
$$= \frac{L}{2} - \left[x\frac{L}{2n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)\right]_0^L + \int_0^L 1\cdot\frac{L}{2n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi}{L}x\right) dx =$$
$$= \frac{L}{2} - \underbrace{\frac{L^2}{2n\pi}\sin(2n\pi)}_{0} - \underbrace{\left(\frac{L}{2n\pi}\right)^2\cos\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)\Big|_0^L}_{0}$$

$\langle x\rangle = \frac{L}{2}$, $\langle x^2\rangle = L^2(\frac{1}{3} - \frac{1}{2n^2\pi^2})$, $\langle p_x\rangle = 0$ i $\langle p_x^2\rangle = \frac{n^2h^2}{4L^2}$

3.114

Zadanie 7 c.d.
Sprawdź czy spełniona jest zasadna nieoznaczoności położenia i pędu dla cząstki w jednowymiarowym pudle potencjału. Znając wartości spodziewane $\langle x\rangle = \frac{L}{2}$, $\langle x^2\rangle = L^2(\frac{1}{3} - \frac{1}{2n^2\pi^2})$, $\langle p_x\rangle = 0$ i $\langle p_x^2\rangle = \frac{n^2h^2}{4L^2}$, można wyznaczyć odchylenie standardowe pomiaru położenia i pędu, a następnie skorzystać z zasady nieoznaczoności.

$$\left(\langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2\right)\left(\langle p_x^2\rangle - \langle p_x\rangle^2\right) = \frac{\hbar^2}{4} \rightsquigarrow \left(\frac{\pi^2 n^2}{3} - 2\right) \geq 1 \tag{3.115}$$

3.3 Cząstka w dwuwymiarowym pudle potencjału i periodyczne warunki brzegowe

Cząstka w prostokątnym pudle potencjału
Tym razem ograniczymy ruch cząstki poruszającej się po płaszczyźnie do obszaru o wymiarach $L_x \times L_y$. Równanie Schrödingera zapiszemy analogicznie jak dla przypadku jednowymiarowego:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\Psi_{n_x,n_y}(x,y) = -\frac{2mE_{n_x,n_y}}{\hbar^2}\Psi_{n_x,n_y}(x,y)$$

i zakładając, że możemy rozseparować zmienne:

$$\Psi_{n_x,n_y}(x,y) = X(x)Y(y) \tag{3.116}$$

Po podstawieniu funkcji do równania i rozdzieleniu zmiennych:

$$\begin{aligned}
Y(y)\frac{\partial^2}{\partial x^2}X(x) + X(x)\frac{\partial^2}{\partial y^2}Y(y) &= -\frac{2mE_{n_x,n_y}}{\hbar^2}X(x)Y(y)\\
\frac{1}{X(x)}\frac{\partial^2}{\partial x^2}X(x) + \frac{1}{Y(y)}\frac{\partial^2}{\partial y^2}Y(y) &= -\frac{2mE_{n_x,n_y}}{\hbar^2}\\
\frac{1}{X(x)}\frac{\partial^2}{\partial x^2}X(x) &= -\frac{1}{Y(y)}\frac{\partial^2}{\partial y^2}Y(y) - \frac{2mE_{n_x,n_y}}{\hbar^2}
\end{aligned}$$

oraz uwzględnieniu warunków brzegowych znajdujemy rozwiązania w następującej postaci:

$$\Psi_{n_x,n_y}(x,y) = \frac{2}{\sqrt{L_xL_y}}\sin\left(\frac{n_x\pi}{L_x}x\right)\sin\left(\frac{n_y\pi}{L_y}y\right) \tag{3.117}$$

Zadania - tydzień 3–4

Zadanie 8
Unormować funkcję falową

$$\Psi_{n_x,n_y}(x,y) = N\sin\left(\frac{n_x\pi}{L_x}x\right)\sin\left(\frac{n_y\pi}{L_y}y\right) \quad \text{Odp.} \quad N = \frac{2}{\sqrt{L_xL_y}}$$

Zadanie 9
Wyznaczyć energię stanu opisanego funkcją

$$\Psi_{n_x,n_y}(x,y) = \frac{2}{\sqrt{L_x L_y}} \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right) \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right)$$

$$E_{n_x,n_y} = \left\langle \Psi_{n_x,n_y} \middle| \hat{H} \Psi_{n_x,n_y} \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \left\langle \Psi_{n_x,n_y} \middle| \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right) \Psi_{n_x,n_y} \right\rangle$$
$$= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n_x^2 \pi^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2 \pi^2}{L_y^2}\right) \left\langle \Psi_{n_x,n_y} \middle| \Psi_{n_x,n_y} \right\rangle = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}\right)$$

3.118

Cząstka w pudle cyklicznym
Zmieniając nieco warunki brzegowe rozwiązania dla cząstki w jednowymiarowym pudle potencjału można pokusić się o opis cząsteczki benzenu w przybliżeniu FEMO. Tym razem będziemy chcieli niejako "zszyć"ze sobą oba końce studni potencjału wprowadzając w ten sposób *periodyczne warunki brzegowe*. Warunki jakie musi spełniać nasza funkcja to:

$$\left.\begin{array}{l} \psi_n(0) = \psi_n(L) \\ \psi_n'(0) = \psi_n'(L) \end{array}\right\} \rightsquigarrow$$
$$\left.\begin{array}{l} A\sin k0 + B\cos k0 = A\sin kL + B\cos kL \\ Ak\cos k0 - Bk\sin k0 = Ak\cos kL - Bk\sin kL \end{array}\right\}$$

$$\left.\begin{array}{l} A\sin kL + B(\cos kL - 1) = 0 \\ A(\cos kL - 1) - B\sin kL = 0 \end{array}\right\} \rightsquigarrow \begin{vmatrix} \sin kL & (\cos kL - 1) \\ (\cos kL - 1) & -\sin kL \end{vmatrix} = 0$$

co prowadzi do:

$$\cos kL = 1 \rightsquigarrow kL = 2n\pi \quad \text{dla} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots \quad E_n = \frac{(2n)^2 h^2}{8mL^2}$$

3.119

Zadania - tydzień 3–4

Zadanie 10

Znaleźć funkcje falowe dla cząstki w cyklicznym pudle potencjału. Ogólna postać funkcji falowej to $\psi_n = A\sin\frac{2n\pi x}{L} + B\cos\frac{2n\pi x}{L}$.

$$\psi_0 = B \rightsquigarrow \psi_0 = \sqrt{\frac{1}{L}} \text{ gdyż } B^2\int_0^L dx = 1.$$

Kolejno korzystając z (nie)parzystości funkcji (sin)cos można zapisać:

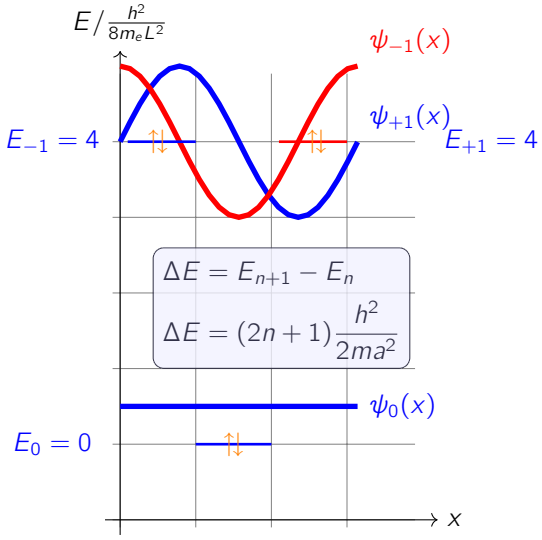
$$\psi_{n>0} = A\sin\frac{2n\pi x}{L} + B\cos\frac{2n\pi x}{L}$$
$$\psi_{n<0} = -A\sin\frac{2|n|\pi x}{L} + B\cos\frac{2|n|\pi x}{L}$$

Ponieważ dla dowolnego n obie funkcje mają tę samą wartość własną energii możemy wziąć ich dowolną unormowaną liniową kombinację, np. dodając i odejmując je od siebie, co prowadzi (po wyznaczeniu stałych A i B) do:

$$\Psi_0 = \sqrt{\frac{1}{L}} \qquad \Psi_{n>0} = \sqrt{\tfrac{2}{L}}\sin\tfrac{2n\pi x}{L} \quad \text{dla } n > 0$$
$$\Psi_{n<0} = \sqrt{\tfrac{2}{L}}\cos\tfrac{2n\pi x}{L} \quad \text{dla } n < 0$$

3.120

Cząstka w pudle cyklicznym



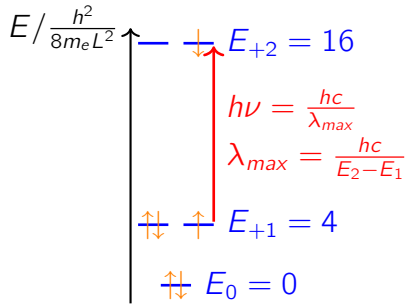
3.121

Zadania - tydzień 3–4

Zadanie 11

Oblicz długości fal odpowiadające maksimum absorpcji dla przejścia $\pi \rightarrow \pi^*$ w cząsteczce benzenu w przybliżeniu metody FEMO.

Diagram energetyczny



"Szerokość" studni jest równa długości 6 wiązań!

$$L = 6 \cdot 1.4 \cdot 10^{-10}\, m$$

$$\Delta E = \frac{(4^2 - 2^2)h^2}{8m_eL^2} = \frac{hc}{\lambda_{max}}$$

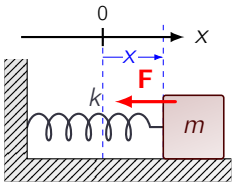
$$\lambda_{max} = \frac{8m_ecL^2}{12h} = 194\, nm$$

Wartość eksperymentalna maksimum pasma absorbcji $^1\pi\pi^*$ wynosi ok $178\, nm$. Warto podkreślić, że w przypadku cyklicznych układów szerokość studni jest równa sumie długości wiązań, w przeciwieństwie do quasi-liniowych polienów, gdzie dodawaliśmy po pół wiązania na końcach.

3.122

3.4 Oscylator (an)harmoniczny

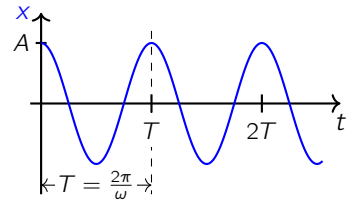
Cząstka w potencjale harmonicznym



Na cząstkę o masie m wychyloną z położenia równowagi ($x = 0$) działa siła proporcjonalna do wychylenia. Potencjał taki określa się jako jednowymiarowy potencjał harmoniczny

$$V(x) = \tfrac{1}{2}kx^2$$

Klasyczne równania ruchu można otrzymać rozwiązując równanie różniczkowe:



$$F = -\frac{dV}{dx} = -kx$$

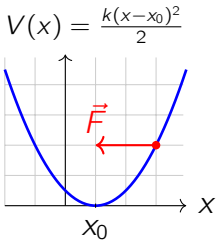
$$F = ma = m\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} = -kx$$

Zatem blok oscyluje z częstotliwością $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi\nu$ od $-A$ do A.

$$x(t) = A\cos(\omega t)$$

3.123

Klasyczny oscylator harmoniczny



Rozpatrzmy cząstkę o masie m w jednowymiarowym potencjale harmonicznym $V(x) = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2$. Na cząstkę taką wychyloną z położenia równowagi ($x = x_0$) działa siła proporcjonalna do wychylenia.

$$F = -\frac{dV}{dx} = -k(x - x_0)$$

Równanie Schrödingera zapisać można następująco:

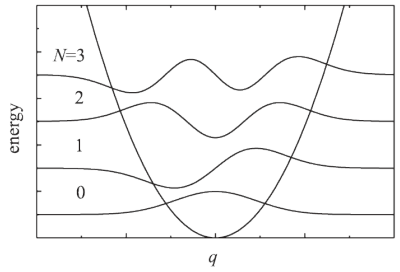
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi_n(x) + \frac{1}{2}kx^2\Psi_n(x) = E_n\Psi_n(x)$$

Całkowalne z kwadratem funkcje falowe będące rozwiązaniem tego równania (dla n=0,1,2,...) mają postać:

$$\Psi_n(y) = N_nH_n(y)e^{-y^2/2} \quad \text{gdzie} \quad y = \left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{1/4}x = \frac{x}{\alpha}$$

a $H_n(y) = (-1)^n e^{y^2}\frac{d^n}{dy^n}e^{-y^2}$ to tzw wielomiany Hermite

3.124



Rysunek 1: Jednowymiarowy potencjał harmoniczny wraz z funkcjami własnymi dla niskoleżących stanów własnych w funkcji współrzędnej normalnej q.

Właściwości wielomianów Hermite

$$H_n(y) = (-1)^n e^{y^2} \frac{d^n}{dy^n} e^{-y^2}$$

pseudo-ortogonalność

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(y) H_n(y) e^{-y^2}\, dy = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn}$$

i rekurencja

$$H_{n+1}(y) = 2y H_n(y) - 2n H_{n-1}(y)$$

Przykład - wyprowadzenie wielomianów Hermite

Wyznacz postać wielomianów Hermite dla $n = 0, 1, 2$.

$$H_0 = 1 \quad H_1 = 2y \quad H_2 = 4y^2 - 2$$

3.125

3.126

Zadania - tydzień 5

Zadanie 1

Unormować funkcję falową oscylatora harmonicznego

$$\Psi_n(y) = N_n H_n(y) e^{-y^2/2}$$

korzystając z pseudoortogonalności wielomianów Hermite'a.

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_m(y) H_n(y) e^{-y^2}\, dy = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{mn}$$

$$1 =< \Psi_n | \Psi_n >= \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^*(y) \Psi_n(y)\, dx$$

$$= N_n^2 \left(\frac{mk}{\hbar^2} \right)^{-\frac{1}{4}} \int_{-\infty}^{\infty} H_n^2(y) e^{-y^2}\, dy$$

$$= N_n^2 \underbrace{\left(\frac{\hbar^2}{mk} \right)^{\frac{1}{4}}}_{\alpha} \sqrt{\pi} 2^n n! 1 \quad \rightsquigarrow \quad N_n = \sqrt{\frac{1}{\alpha \sqrt{\pi} 2^n n!}}$$

3.127

Zadanie 2

Wyznaczyć wartość średnią operatora energii potencjalnej dla oscylatora harmonicznego $\langle\hat{V}\rangle = \frac{1}{2}k\langle\hat{x}^2\rangle$ korzystając nastepującej relacji rekurencyjnej dla wielomianów Hermite:

$$H_{n+1}(y) = 2yH_n(y) - 2nH_{n-1}(y) \quad \text{gdzie} \quad y = \left(\tfrac{mk}{\hbar^2}\right)^{1/4} x = \tfrac{x}{\alpha}$$

$$< \hat{x}^2 >= \int_{-\infty}^{\infty} dx\Psi_n^*(y)x^2\Psi_n(y) = N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} \alpha dy H_n(\alpha y)^2 H_n e^{-y^2}$$

$$= \alpha^3 N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} dy H_n y^2 \left(\frac{H_{n+1}}{2y} + \frac{nH_{n-1}}{y}\right) e^{-y^2}$$

$$= \alpha^3 N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} dy H_n \left(\frac{yH_{n+1}}{2} + nyH_{n-1}\right) e^{-y^2}$$

$$= \alpha^3 N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} dy H_n \left(\frac{H_{n+2}}{4} + \frac{(n+1)H_n}{2} + \frac{nH_n}{2} + n(n-1)H_{n-2}\right) e^{-y^2}$$

$$= \alpha^2 \left(n + \tfrac{1}{2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \alpha dy N_n^2 H_n^2 e^{-y^2} = \alpha^2 \left(n + \tfrac{1}{2}\right) \langle\psi_n|\psi_n\rangle$$

$$\langle V\rangle = \frac{1}{2}k\left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{\frac{1}{2}}\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\hbar\sqrt{\frac{k}{m}}\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

3.128

Zadanie 3

Oblicz średnią wartość operatora energii potencjalnej dla stanu podstawowego jednowymiarowego oscylatora harmonicznego. Funkcja falowa cząstki w tym stanie ma postać: $\Psi_0 = (\pi\alpha^2)^{-1/4}e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}$. Ponieważ

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2}\, dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}a^{-3/2}$$

szukana wartość własna to:

$$\langle\Psi_0|V(x)\Psi_0\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (\pi\alpha^2)^{-1/2}\frac{1}{2}kx^2 e^{-\frac{x^2}{\alpha^2}}\, dx =$$

$$(\pi\alpha^2)^{-1/2}\frac{1}{2}k\frac{\sqrt{\pi}}{2}(\alpha^2)^{3/2} = \frac{k\alpha^2}{4} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{k}{m}}\hbar$$

3.129

Zadanie 4

Oblicz średnią wartość operatora energii kinetycznej dla stanu podstawowego jednowymiarowego oscylatora harmonicznego. Funkcja falowa cząstki w tym stanie ma postać: $\Psi_0 = (\pi\alpha^2)^{-1/4} e^{-\frac{x^2}{2\alpha^2}}$. Ponieważ

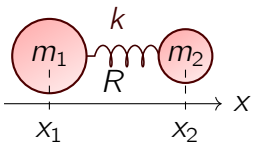
$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}\,dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$
$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2}\,dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2} a^{-3/2}$$

szukana wartość własna to:

$$\left\langle \Psi_0 \middle| -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi_0 \right\rangle = \frac{k\alpha^2}{4} = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{k}{m}}\hbar$$

3.130

Klasyczny opis drgań w cząsteczce 2-atomowej



Klasyczne wychylenie z położenia równowagi (R) to $q = x_2 - x_1 - R$. Aby wyrazić Lagranżian L=T-V przez wsp. uogólnione q i $\dot{q} = \frac{dq}{dt}$ korzystamy z:

$$\left.\begin{array}{l} \dot{q} = \dot{x}_2 - \dot{x}_1 \\ 0 = m_1\dot{x}_1 + m_2\dot{x}_2 \end{array}\right\} \rightsquigarrow \left\{\begin{array}{l} \dot{x}_1 = \frac{-m_2}{m_1+m_2}\dot{q} \\ \dot{x}_2 = \frac{m_1}{m_1+m_2}\dot{q} \end{array}\right.$$

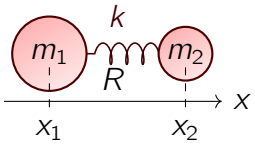
A zatem, wprowadzając masę zredukowaną $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$:

$$\left.\begin{array}{l} T = \frac{1}{2}m_1\dot{x}_1^2 + \frac{1}{2}m_2\dot{x}_2^2 \\ V = \frac{1}{2}kq^2 \end{array}\right\} \rightsquigarrow \left\{\begin{array}{l} T = \frac{1}{2}\mu\dot{q}^2 \\ V = \frac{1}{2}kq^2 \end{array}\right.$$

Pozostaje rozwiązać równania ruchu Lagrange'a:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, 2, \ldots, f$$

3.131



W naszym wypadku liczba stopni swobody $f = 1$ i $q_1 = q$, zatem:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}}\right) - \frac{\partial T}{\partial q} = -\frac{\partial V}{\partial q}$$

Ostatecznie otrzymujemy identyczne równania ruchu jak dla oscylującego bloku o masie μ:

$$\mu\ddot{q} - 0 = -kq$$

3.132

Oscylacje jąder atomowych w cząsteczkach wieloatomowych

W otoczeniu punktu stacionarnego $R^{(a)}$ potencjał dla ruchu jąder można rozwinąć w szereg Taylora względem niewielkich odchyleń współrzędnych jądrowych $\Delta R_n^{(a)} = R_n^{(a)} - R_n$ $(n = 1, \ldots, 3N_{nuc})$ z położenia równowagi $R^{(a)}$. Ponieważ wektor gradientu znika w $R^{(a)}$, obcięcie rozwinięcia na członie kwadratowym daje

$$U_a(R) = U_a(R^{(a)}) + \sum_{m,n=1}^{3N_{nuc}} \frac{1}{2} \kappa_{mn}^{(a)} \Delta R_m^{(a)} \Delta R_n^{(a)}$$

gdzie macierz Hessa wyznaczona jest w $R^{(a)}$. Hamiltonian dla ruchu jąder w przybliżeniu adiabatycznym można zapisać:

$$H_a = U_a(R^{(a)}) + \sum_{n=1}^{3N_{nuc}} \frac{P_n^2}{2M_n} + \sum_{m,n=1}^{3N_{nuc}} \frac{1}{2} \kappa_{mn}^{(a)} \Delta R_m^{(a)} \Delta R_n^{(a)}$$

3.133

Wygodnie jest zdiagonalizować operatory energii potencjalnej i kinetycznej poprzez następującą transformację liniową:

$$\Delta R_n^{(a)} = \sum_y M_n^{-1/2} A_{ny}^{(a)} q_{a,y}$$

co prowadzi do następującej postaci H_a, wyrażonego w tzw. (masowo-ważonych) *współrzędnych drgań normalnych*

$$H_a = U_a(q_{a,y} = 0) + H_a^{(mn)}$$

gdzie Hamiltonian drgań normalnych dany jest

$$H_a^{(mn)} = \frac{1}{2} \sum_y \left(p_y^2 + \omega_{a,y}^2 q_{a,y}^2 \right)$$

W powyższym równaniu wprowadzono częstości drgań harmonicznych $\omega_{a,y}$.

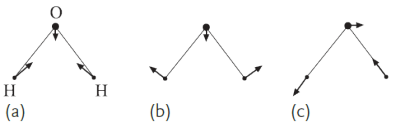
3.134

Dynamikę ruchu jąder atomowych w geometrii równowagowej można zatem interpretować jako superpozycję niezależnych drgań harmonicznych względem geometrii równowagowej $R^{(a)}$ odpowiadającej $q_{a,y} = 0$. *Drgania harmoniczne jąder atomowych w ramach jednej współrzędnej normalnej y mają tę samą częstotliwość $\omega_{a,y}$ choć różne amplitudy, wynikające z różnic w ich masach.* Oprócz $3N_{nuc} - 6$ drgań normalnych występuje jeszcze sześć współrzędnych z zerowymi wartościami własnymi, które odpowiadają swobodnym translacjom i rotacjom.

3.135

Przykład: tryby drgań cząsteczki wody (H_2O)

Cząsteczka H_2O jest nieliniowa (kąt ok. 104,5°). Wygodnie jest używać współrzędnych wewnętrznych (długości wiązań + kąt).



Rysunek 2: Wektory przesunięć dla trzech współrzędnych normalnych w cząsteczce wody (a)-(c). Różnice w amplitudach wynikają z różnic w masach atomowych.

Trzy główne tryby drgań

1. v_1 – symetryczne rozciąganie wiązań O–H,
2. v_2 – drganie zginające (zmiana kąta H–O–H),
3. v_3 – asymetryczne rozciąganie wiązań O–H.

3.136

Współrzędne wewnętrzne

Rozważamy cząsteczkę w płaszczyźnie:

- r_1 – długość pierwszego wiązania O–H,
- r_2 – długość drugiego wiązania O–H,
- α – kąt H–O–H.

Drgania względem geometrii równowagowej opisujemy przez wsp. wewnętrzne q_i:

$$q_1 = \Delta r_1, \quad q_2 = \Delta r_2, \quad q_3 = \Delta\alpha.$$

Zbiorczo:

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} q_1 \\ q_2 \\ q_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Delta r_1 \\ \Delta r_2 \\ \Delta\alpha \end{pmatrix}.$$

3.137

Energia potencjalna

W przybliżeniu małych drgań:

$$V(\mathbf{q}) \approx \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3} k_{ij} q_i q_j = \frac{1}{2}\, \mathbf{q}^{\top} \mathbf{K}\, \mathbf{q}.$$

Dla prostego modelu H_2O bierzemy:

$$V = \frac{1}{2} \left(k_r q_1^2 + k_r q_2^2 + 2k_{rr} q_1 q_2 + k_\alpha q_3^2 \right),$$

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} k_r & k_{rr} & 0 \\ k_{rr} & k_r & 0 \\ 0 & 0 & k_\alpha \end{pmatrix}.$$

- k_r – stała siły dla pojedynczego wiązania O–H,
- k_{rr} – sprzężenie między dwoma wiązaniami,
- k_α – „sztywność" kąta H–O–H.

3.138

Energia kinetyczna

Energia kinetyczna w współrzędnych wewnętrznych ma postać kwadratową:

$$T = \frac{1}{2}\dot{\mathbf{q}}^{\top}\mathbf{A}\,\dot{\mathbf{q}}.$$

W prostym modelu (dla drgań w płaszczyźnie):

$$T = \frac{1}{2}\left[\mu(\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2) + \mu_\alpha \dot{q}_3^2\right],$$

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \mu & 0 & 0 \\ 0 & \mu & 0 \\ 0 & 0 & \mu_\alpha \end{pmatrix}.$$

- μ – efektywna (zredukowana) masa dla rozciągania O–H,
- μ_α – efektywna masa dla zginania (zmiany kąta).

3.139

Lagrangian i równania ruchu

$$L = T - V = \frac{1}{2}\dot{\mathbf{q}}^{\top}\mathbf{A}\,\dot{\mathbf{q}} - \frac{1}{2}\mathbf{q}^{\top}\mathbf{K}\,\mathbf{q}.$$

Punktem wyjścia są równania Eulera–Lagrange'a dla małych drgań. Warto pamiętać, że Lagrangian jest skalarem. Rozważmy część potencjalną Lagrangianu:

$$V = \frac{1}{2}\,\mathbf{q}^{T}\mathbf{K}\mathbf{q},$$

Gradient liczymy po składnikach wektora $\mathbf{q} = (q_1, \ldots, q_n)^T$:

$$\frac{\partial V}{\partial q_k} = \frac{1}{2}\sum_{i,j} K_{ij}\,\frac{\partial(q_i q_j)}{\partial q_k} = \sum_j K_{kj} q_j.$$

Jest to k-ty element wektora $\mathbf{Kq}$. Analogicznie liczymy pochodną T po pędach uogólnionych, zatem:

$$\frac{d}{dt}\left(\mathbf{A}\,\dot{\mathbf{q}}\right) + \mathbf{K}\,\mathbf{q} = 0,$$

3.140

Lagrangian i równania ruchu

Zakładamy rozwiązania harmoniczne:

$$\mathbf{q}(t) = \mathbf{a}\cos(\omega t) \quad \Rightarrow \quad \ddot{\mathbf{q}} = -\omega^2\mathbf{q}.$$

Podstawienie daje równanie:

$$-\omega^2\,\mathbf{A}\,\mathbf{a} + \mathbf{K}\,\mathbf{a} = 0.$$

$$\left(\mathbf{K} - \omega^2\mathbf{A}\right)\mathbf{a} = 0.$$

Nietrywialne rozwiązania istnieją tylko wtedy, gdy:

$$\boxed{\det\left(\mathbf{K} - \omega^2\mathbf{A}\right) = 0}$$

To jest uogólnione **zagadnienie własne**, gdzie:

- Wartości własne ω^2 dają częstości drgań normalnych,
- Wektory własne $\mathbf{a}$ definiują kształty drgań.

3.141

Tryb zginania

Ze struktury macierzy:

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} \boxed{\begin{matrix} k_r & k_{rr} \\ k_{rr} & k_r \end{matrix}} & \begin{matrix} 0 \\ \\ \end{matrix} \\ \begin{matrix} 0 & \end{matrix} & k_\alpha \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} \boxed{\begin{matrix} \mu & 0 \\ 0 & \mu \end{matrix}} & \begin{matrix} 0 \\ \\ \end{matrix} \\ \begin{matrix} 0 & \end{matrix} & \mu_\alpha \end{pmatrix}$$

widać, że q_3 (kąt) nie miesza się z q_1, q_2:

$$(k_\alpha - \omega^2 \mu_\alpha) a_3 = 0 \Rightarrow \omega_2^2 = \frac{k_\alpha}{\mu_\alpha}.$$

$$\mathbf{a}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad Q_2 \sim \Delta\alpha.$$

To jest tryb **zginania** (drganie kąta H–O–H).

3.142

Dwa tryby rozciągania

Dla części rozciągającej (pierwsze dwie współrzędne) rozwiązujemy:

$$\det \begin{pmatrix} k_r - \omega^2\mu & k_{rr} \\ k_{rr} & k_r - \omega^2\mu \end{pmatrix} = 0,$$

$$(k_r - \omega^2\mu)^2 - k_{rr}^2 = 0 \Rightarrow k_r - \omega^2\mu = \pm k_{rr}.$$

Dwie częstości:

$$\omega_1^2 = \frac{k_r + k_{rr}}{\mu}, \qquad \omega_3^2 = \frac{k_r - k_{rr}}{\mu}.$$

3.143

Wektory własne – kształty drgań

Symetryczne rozciąganie (ω_1)

Dla $\omega_1^2 = \dfrac{k_r + k_{rr}}{\mu}$:

$$a_1 = a_2 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{a}^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Oba wiązania O–H wydłużają się i skracają **w fazie**.

Asymetryczne rozciąganie (ω_3)

Dla $\omega_3^2 = \dfrac{k_r - k_{rr}}{\mu}$:

$$a_1 = -a_2 \quad \Rightarrow \quad \mathbf{a}^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Jedno wiązanie O–H się wydłuża, drugie skraca – **przeciwfaza**.

3.144

Współrzędne normalne

Macierz transformacji (kolumny = wektory własne):

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Definiujemy współrzędne normalne:

$$\mathbf{Q} = \begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} = \mathbf{S}^{\mathsf{T}} \mathbf{q}.$$

Dostajemy:

$$Q_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2) \quad \text{(symetryczne rozciąganie)},$$
$$Q_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2) \quad \text{(asymetryczne rozciąganie)},$$
$$Q_2 = q_3 = \Delta\alpha \quad \text{(zginanie)}.$$

3.145

Hamiltonian w współrzędnych normalnych

Po odpowiednim przeskalowaniu w masowo ważonych współrzędnych, energia kinetyczna:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3} \dot{Q}_k^2,$$

energia potencjalna:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3} \omega_k^2 Q_k^2.$$

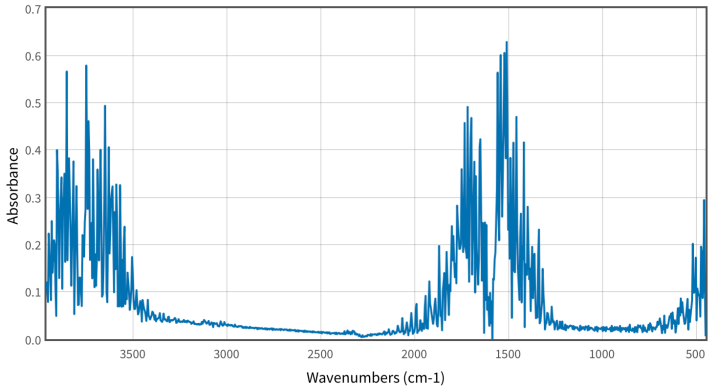
Definiujemy pędy kanoniczne:

$$P_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_k} = \dot{Q}_k.$$

Hamiltonian przyjmuje postać:

$$H = \sum_{k=1}^{3} \left(\frac{1}{2} P_k^2 + \frac{1}{2} \omega_k^2 Q_k^2 \right).$$

3.146



Interpretacja fizyczna

- Cząsteczka H_2O ma 3 niezależne drgania normalne:

$$Q_1 \leftrightarrow v_1 \text{ (symetryczne rozciąganie)}$$
$$Q_2 \leftrightarrow v_2 \text{ (zginanie)}$$
$$Q_3 \leftrightarrow v_3 \text{ (asymetryczne rozciąganie).}$$

- We współrzędnych normalnych Hamiltonian jest sumą trzech niezależnych oscylatorów harmonicznych.
- Zatem w ujęciu kwantowym:

$$E_{v_1 v_2 v_3} = \hbar\omega_1 \left(v_1 + \tfrac{1}{2}\right) + \hbar\omega_2 \left(v_2 + \tfrac{1}{2}\right) + \hbar\omega_3 \left(v_3 + \tfrac{1}{2}\right). \tag{3.147}$$

- Dla cząsteczki nieliniowej 3-atomowej (jak H_2O) mamy 3 niezależne drgania normalne.
- Używając współrzędnych wewnętrznych i macierzy **A**, **K** sprowadzamy problem do uogólnionego zadania własnego.
- Współrzędne normalne Q_k diagonalizują zarówno energię kinetyczną, jak i potencjalną.
- Hamiltonian staje się sumą niezależnych oscylatorów harmonicznych. (3.148)

Widmo IR cząsteczki H_2O

Widmo IR wody składa się z dwóch części:

- **drgań wewnątrzcząsteczkowych**:

$$\nu_1 \approx 3657 \text{ cm}^{-1} \quad \text{(symetryczne rozciąganie)}$$
$$\nu_2 \approx 1595 \text{ cm}^{-1} \quad \text{(zginanie H–O–H)}$$
$$\nu_3 \approx 3756 \text{ cm}^{-1} \quad \text{(asymetryczne rozciąganie)}$$

- **drgań kolektywnych** związanych z siecią wiązań wodorowych (tylko w fazie ciekłej). (3.149)

Zadanie 5

W widmie IR tlenku azotu fundamentalne przejście oscylacyjne (czyli przejście ze stanu podstawowego na pierwszy stan wzbudzony) obserwuje się przy liczbie falowej $\tilde{\nu} = 1876.17\, cm^{-1}$. Wyznacz stałą siłową wiązania N–O w przybliżeniu harmonicznym. Ponieważ energia absorbowanego fotonu $h\nu = hc\tilde{\nu}$ musi odpowiadać różnicy energii pomiędzy stanem podstawowym i pierwszym stanem wzbudzonym (warunek rezonansu) mamy:

$$\Delta E_{1\leftarrow 0} = \hbar\omega_0 \left(1 + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_0 \left(0 + \frac{1}{2}\right) = \hbar\omega_0 = hc\tilde{\nu}$$

$$\frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = hc\tilde{\nu} = \frac{hc}{\lambda}$$

$$k = \left(\frac{2\pi c}{\lambda}\right)^2 \mu = \left(\frac{2\pi c}{\lambda}\right)^2 \frac{m_N m_O}{m_N + m_O} = 1548.53\ Nm^{-1}$$

3.150

Zadanie 6

Stała siłowa wiązania w cząsteczce HCl wynosi 516 N/m. Obliczyć częstości podstawowych przejść oscylacyjnych w izotopomerach $H^{35}Cl$ i $D^{35}Cl$.

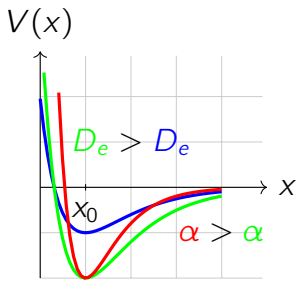
$$h\nu = \hbar\omega_0 = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$\nu_{H^{35}Cl} = 8.998 \cdot 10^{13}\ Hz \quad \text{oraz} \quad \nu_{D^{35}Cl} = 6.362 \cdot 10^{13}\ Hz$$

3.151

Oscylator Morse'a



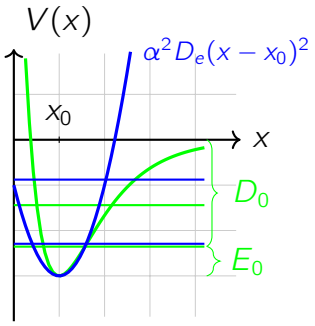
Okazuje się, że równanie Schrödingera ma również rozwiązanie dla potencjału zaproponowanego przez Morse'a, który jakościowo poprawnie opisuje dysocjację wiązania w cząsteczce.

$$V(x) = D_e e^{-\alpha(x-x_0)}\left(e^{-\alpha(x-x_0)} - 2\right)$$

D_e jest tu głębokością studni w minimum a parametr α związany jest ze stałą siłową wiązania a więc jej szerokością. Aproksymując potencjał Morse'a potencjałem harmonicznym o stałej siłowej k możemy znaleźć wartość tej stałej jako drugą pochodną $V(x)$ w minimum:

$$\left(\frac{d^2V(x)}{dx^2}\right)_{x=x_0} = k = 2\alpha^2 D_e$$

3.152



Rozwiązania istnieją dla stanu podstawowego i stanów wzbudzonych, przy czym tylko część z nich jest akceptowalna ($n = 0, 1, 2, \ldots, n_{max}$).

$$E_n = \hbar\omega_e \left(n + \frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_e x_e \left(n + \frac{1}{2}\right)^2$$

We wzorze tym ω_e jest częstością harmoniczną a x_e stałą anharmoniczności:

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \alpha\sqrt{\frac{2D_e}{\mu}}$$

$$x_e = \frac{\hbar\omega}{4D_e}$$

E_0 to tzw. *energia drgań zerowych (ZPVE)*, a zatem energia dysocjacji to

$$D_0 = D_e - E_0$$

3.153

Zadania - tydzień 6

Zadanie 1

Potencjał Morse'a zapisać można alternatywnie jako:

$$V(x) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(x-x_0)}\right]^2$$

Rozwiń funkcję *exp* w szereg $\left(e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!} \approx 1 + x + \ldots\right)$ i znajdź zależność pomiędzy parametrem α a stałą siłową wiązania i częstością harmoniczną ω

$$V(x) = D_e \left[1 - e^{-\alpha(x-x_0)}\right]^2 \approx D_e \left[1 - (1 - \alpha(x - x_0))\right]^2$$

$$D_e\alpha^2(x - x_0)^2 = \frac{1}{2}k(x - x_0)^2 \quad \rightsquigarrow \quad \alpha = \sqrt{\frac{k}{2D}} = \omega\sqrt{\frac{\mu}{2D}}$$

3.154

Zadanie 2

Stała siłowa wiązania C−O oszacowana z parametrów widma IR w przybliżeniu harmonicznym wynosi $1856\,N/m$ a energia wiązania $D_e = 1072\,kJ/mol$. Obliczyć energię drgań zerowych w przybliżeniu oscylatora harmonicznego i oscylatora Morse'a. Energia drgań zerowych dla oscylatora harmonicznego wynosi:

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{1}{2}\hbar\omega_e = \frac{h}{4\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{h}{4\pi}\sqrt{\frac{k(M_C + M_O)}{M_C M_O}} \\ &= \frac{6.626 \cdot 10^{-34} Js}{4\pi}\sqrt{\frac{1856\,Nm^{-1}(12.00 + 15.99)}{12.00 \cdot 15.99 \cdot 1.660 \cdot 10^{-27} kg}} \\ &= 2.1291 \cdot 10^{-20} J = 0.1329\,eV \end{aligned}$$

3.155

Zadanie 3

Energia wiązania cząsteczki ^{7}LiH wynosi D_e=2.329 eV, zaś kwadratowa stała siłowa k=51 N/m. Oblicz, energię zerową drgań, energię dysocjacji (D_0) oraz liczbę falową pierwszego nadtonu i maksymalną liczbę poziomów oscylacyjnych. Energia drgań zerowych dla oscylatora Morse'a wynosi:

$$\begin{aligned} E_0 &= \hbar\omega_e\left(0 + \frac{1}{2}\right) + \hbar\omega_e x_e\left(0 + \frac{1}{2}\right)^2 \quad \text{gdzie} \quad x_e = \frac{\hbar\omega_e}{4D_e} \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega_e\left(1 - \frac{1}{2}x_e\right) = 0.061\,\text{eV} \end{aligned}$$

Pozostałe wartości: D_0=2.268 eV, $\overline{\nu}_{2,0}$=1910.2 cm^{-1}, $n_{max} \leq \frac{1}{2x_e} \approx 38$ (po sprawdzeniu okazuje się, że w istocie 38 stan związany ma już energię niższą od 37).

3.156

Zadanie 4

W widmie absorpcyjnym fluorowodoru ($m_F = 19.0u$) obserwuje się przejście podstawowe przy $3958.5\,cm^{-1}$ oraz pierwszy nadton przy $7736.9\,cm^{-1}$. Wyznacz stałą anharmoniczności (x_e), kwadratową stałą siłową (k) oraz maksymalną liczbę poziomów oscylacyjnych dla potencjału Morse'a.

$$\begin{cases} \Delta E_{1\leftarrow 0} &= \hbar\omega_0(1-2x_e) \\ \Delta E_{2\leftarrow 0} &= 2\hbar\omega_0(1-3x_e) \end{cases} \rightsquigarrow \begin{cases} \tilde{\nu}_{1\leftarrow 0} &= \tilde{\nu}_0(1-2x_e) \\ \tilde{\nu}_{2\leftarrow 0} &= 2\tilde{\nu}_0(1-3x_e) \end{cases}$$

$$\frac{\tilde{\nu}_{2\leftarrow 0}}{\tilde{\nu}_{1\leftarrow 0}} = 2\frac{1-3x_e}{1-2x_e}$$

$$x_e = \frac{2-\frac{\tilde{\nu}_{2\leftarrow 0}}{\tilde{\nu}_{1\leftarrow 0}}}{6-2\frac{\tilde{\nu}_{2\leftarrow 0}}{\tilde{\nu}_{1\leftarrow 0}}} = 0.02176$$

$$\tilde{\nu}_0 = \frac{\tilde{\nu}_{1\leftarrow 0}}{1-2x_e} = 4138.6\,cm^{-1}$$

$$k = \omega_0^2\mu = (2\pi c\tilde{\nu}_0)^2\mu = 958.7\,\mathrm{N/m}$$

$$n_{max} = \frac{1}{2x_e} \approx 23 = 22$$

3.157

Zadanie 5

Wyznacz liczby falowe pierwszego i drugiego nadtonu w widmie oscylacyjnym jodowodoru ($m_J = 126.9\,u$) jeśli przejście podstawowe obserwuje się przy $2309.5\,cm^{-1}$ a stała anharmoniczności wynosi $x_e = 0.0172$. Wyznacz kwadratową stałą siłową (k) oraz energię wiązania (D_e).

$$\tilde{\nu}_{1\leftarrow 0} = \tilde{\nu}_e(1-2x_e) = 2309.5\,cm^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_e = \frac{\tilde{\nu}_{1\leftarrow 0}}{1-2x_e} = 2391.8\,cm^{-1}$$

$$k = \omega_0^2\mu = (2\pi c\tilde{\nu}_e)^2\mu = 334.4\,N/m$$

$$\tilde{\nu}_{2\leftarrow 0} = 2\tilde{\nu}_e(1-3x_e) = 4536.7\,cm^{-1}$$

$$\tilde{\nu}_{3\leftarrow 0} = 3\tilde{\nu}_e(1-4x_e) = 6681.7\,cm^{-1}$$

3.158

Zadanie 6

Wyznacz liczby falowe pierwszego i drugiego nadtonu w widmie oscylacyjnym jodowodoru ($m_J = 126.9\,u$) jeśli przejście podstawowe obserwuje się przy $2309.5\,cm^{-1}$ a stała anharmoniczności wynosi $x_e = 0.0172$. Wyznacz kwadratową stałą siłową (k) oraz energię wiązania (D_e). W miarę jak energia stanów związanych zbliża się do granicy dysocjacji, różnice energii między stanami maleją do zera a gęstość stanów osiąga wartość maksymalną.

$$E_n = \hbar\omega_e\left(n+\frac{1}{2}\right) - \hbar\omega_e x_e\left(n+\frac{1}{2}\right)^2$$

$$\frac{dE_n}{dn} = \hbar\omega_e - 2\hbar\omega_e x_e\left(n_{max}+\frac{1}{2}\right) = 0$$

$$\left(n_{max}+\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2x_e}$$

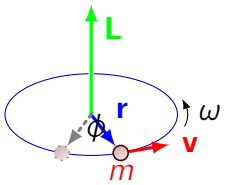
$$D_e = E_n\left(n_{max}+\frac{1}{2}\right) = \frac{\hbar\omega_e}{4x_e} = 4.31\,eV$$

$$D_0 = D_e - E_0 = \frac{\hbar\omega_e}{4x_e} - \hbar\omega_e\left(\frac{1}{2}-\frac{x_e}{4}\right) = 4.16\,eV$$

3.159

3.5 Cząstka na powierzchni sfery. Rotator sztywny.

Opis klasyczny



Dla cząstki o masie m poruszającej się po okręgu o promieniu r ruchem jednostajnym możemy zdefiniować prędkość kątową:

$$\boldsymbol{\omega} = \frac{d\phi}{dt} = \frac{1}{\mathbf{r}}\frac{ds}{dt} = \frac{\mathbf{v}}{\mathbf{r}}$$

gdzie $s = r\phi$ to długość łuku o promieniu $\mathbf{r}$ odpowiadająca obrotowi cząstki o kąt ϕ.

Energia kinetyczna takiej cząstki jest stała i wynosi:

$$E = \frac{m\mathbf{v}^2}{2} = \frac{mr^2\boldsymbol{\omega}^2}{2} = \frac{I\boldsymbol{\omega}^2}{2}$$

gdzie $I = mr^2$ oznacza moment bezwładności cząstki. Oznaczając moment pędu cząstki jako $\mathbf{L} = I\boldsymbol{\omega}$ energię kinetyczną wyrazić możemy również jako:

$$E = \frac{\mathbf{L}^2}{2I}$$

3.160

Opis kwantowomechaniczny
Formalnie równanie Schrödingera zapisać można jako:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\Phi(x,y)=E\Phi(x,y)$$

a następnie przejść do współrzędnych biegunowych $x = r\cos\phi$, $y = r\sin\phi$. Problem jest jednak analogiczny do rozważanego wcześniej quasi–jednowymiarowego zagadnienia cząstki w pudle o periodycznych warunkach brzegowych. Równanie Schrödingera zapisać możemy zatem jako:

$$\begin{aligned}-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{ds^2}\Phi &= E\Phi\\ -\frac{\hbar^2}{2mr^2}\frac{d^2}{d\phi^2}\Phi &= E\Phi\\ -\frac{\hbar^2}{2I}\left(\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}\right) &= E\Phi\end{aligned}$$

3.161

Korzystając ze związku pomiędzy energią kinetyczną obracającej sie cząstki i jej momentem pędu $E = \frac{L^2}{2I}$ równanie Schrödingera zapisać można w następującej postaci:

$$-\frac{d^2\Phi}{d\phi^2}=\left(\frac{L}{\hbar}\right)^2\Phi$$

Rozwiązania tego równania maja postać:

$$\begin{aligned}&\Phi = Ne^{\pm im_l\phi} \quad \text{gdzie} \quad m_l=\left(\frac{L}{\hbar}\right)\\ &\Phi = N\left(\cos m_l\phi \pm i\sin m_l\phi\right)\end{aligned}$$

przy czym długość okręgu musi być całkowitą wielokrotnością fali a funkcja falowa musi mieć ciągłą pierwszą pochodną. Warunki te spełnione mogą być jedynie dla całkowitych lub zerowych wartości m_l.

$$\left.\begin{array}{l}\sin m_l\phi=\sin m_l(\phi+2\pi)\\ \cos m_l\phi=\cos m_l(\phi+2\pi)\end{array}\right\}\rightsquigarrow \Phi = Ne^{im_l\phi} \quad \text{gdzie } m_l=0,\pm1,\ldots$$

3.162

Zadania - tydzień 7

Zadanie 1
Wyznaczyć stałą normalizacyjną N dla funkcji $\Phi = Ne^{im_l\phi}$.
$N^2\int_0^{2\pi} e^{-im_l\phi}e^{im_l\phi}\,d\phi = N^2\int_0^{2\pi} d\phi = 1$ a zatem $N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
$\Phi=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im_l\phi}$ gdzie $m_l = 0,\pm1,\pm2,\ldots$

3.163

Kwantowanie momentu pędu
Moment pędu jest zatem kwantowany w jednostkach $\hbar$ podobnie jak w modelu atomu wodoru Bohra:

$$m_l = \left(\frac{L}{\hbar}\right) \quad \rightsquigarrow \quad L = m_l\hbar$$

a poziomy energetyczne za wyjątkiem stanu podstawowego są podwójnie zdegenerowane:

$$E_{m_l} = \frac{\hbar^2}{2I}m_l^2 \quad \text{gdzie} \quad m_l = 0, \pm1, \pm2, \ldots$$

3.164

Cząstka na powierzchni sfery
Jeśli na cząstkę taką nie oddziaływuje żaden zewnętrzny potencjał, to równanie Schrödingera zapisać można jako:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z)$$
$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z)$$

Przy czym we współrzędnych sferycznych:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\Lambda^2\right]$$
$$\text{gdzie} \quad \Lambda^2 = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin\theta^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

3.165

Ponieważ interesuje nas cząstka poruszająca się po powierzchni sfery o stałym promieniu r, poprzednie równanie upraszcza się do:

$$-\frac{\hbar^2}{2mr^2}\Lambda^2\Psi(\theta,\phi) = E\Psi(\theta,\phi)$$

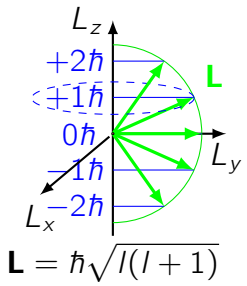
Równanie to można rozwiązać przez faktoryzację, a interesujące nas rozwiązania mają postać

$$\Psi(\theta,\phi) = Y_{l,m_l} = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

Przy czym funkcja Φ jest identyczna z rozważaną uprzednio dla cząstki poruszającej się po okręgu, zaś funkcje $\Theta(\theta)$ to tzw. stowarzyszone wielomiany Legendre'a. Funkcje falowe $Y_l^{m_l}$ to tzw. harmoniki sferyczne, których postać zależy od dwóch liczb kwantowych $l = 0, 1, 2, \ldots$ i $|m_l| \leq l$.

3.166

Fale na powierzchni sfery - harmoniki sferyczne



Harmoniki sferyczne są funkcjami własnymi operatora Λ^2

$$\Lambda^2 Y_l^{m_l} = -l(l+1)Y_l^{m_l}$$

a zatem:

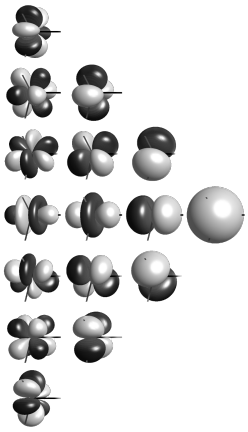
$$-\frac{\hbar^2}{2I}\Lambda^2 Y_l^{m_l} = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)Y_l^{m_l} = EY_l^{m_l}$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2I}l(l+1) \quad \text{gdzie} \quad l = 0, 1, 2, \ldots$$

Ponieważ energia nie zależy od m_l każdy stan energetyczny jest $(2l+1)$ krotnie zdegenerowany.

3.167

Fale na powierzchni sfery - harmoniki sferyczne



$$Y_0^0(\theta,\varphi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{\pi}}$$

$$Y_1^{-1}(\theta,\varphi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{-i\varphi} \cdot \sin\theta$$

$$Y_1^0(\theta,\varphi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \cos\theta$$

$$Y_1^1(\theta,\varphi) = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot e^{i\varphi} \cdot \sin\theta$$

lub we współrzędnych kartezjańskich:

$$Y_1^{-1}(\theta,\varphi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \frac{(x-iy)}{r}$$

$$Y_1^0(\theta,\varphi) = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}} \cdot \frac{z}{r}$$

$$Y_1^1(\theta,\varphi) = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}} \cdot \frac{(x+iy)}{r}$$

3.168

Zagadnienie mierzalności momentu pędu

Składowym momentu pędu przypisujemy w reprezentacji położeń odpowiednie operatory:

$$\hat{l}_x = -i\hbar y\frac{\partial}{\partial z} + i\hbar z\frac{\partial}{\partial y}$$
$$\hat{l}_y = -i\hbar z\frac{\partial}{\partial x} + i\hbar x\frac{\partial}{\partial z}$$
$$\hat{l}_z = -i\hbar x\frac{\partial}{\partial y} + i\hbar y\frac{\partial}{\partial x}$$

Można pokazać, że operatory te nie komutują ze sobą:

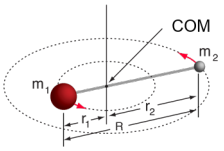
$$[\hat{l}_x, \hat{l}_y] = i\hbar\hat{l}_z\,, \quad [\hat{l}_y, \hat{l}_z] = i\hbar\hat{l}_x\,, \quad [\hat{l}_z, \hat{l}_x] = i\hbar\hat{l}_y$$

Komutują natomiast z operatorem kwadratu pędu:

$$[\hat{L}^2, \hat{l}_z] = [\hat{l}_x^2 + \hat{l}_y^2 + \hat{l}_z^2, \hat{l}_q] = 0$$

3.169

Widma rotacyjne cząsteczek liniowych



Zakładając, że cząsteczkę liniową można opisać jako sztywny rotator, rozwiązania te można wykorzystać do badania widm rotacyjnych cząsteczek liniowych, przy czym zwyczajowo liczbę kwantową rotacji oznacza się zwykle jako J a nie l:

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}J(J+1) \quad \text{gdzie} \quad J = 0, 1, 2, \ldots$$

gdzie μ to masa zredukowana. Moment bezwładności względem COM to:

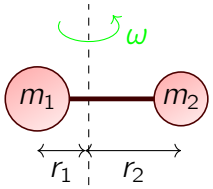
$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

ponieważ

$$\left.\begin{array}{l} m_1 r_1 = m_2 r_2 = m_2(R - r_1) \\ r_1 = \frac{m_2 R}{m_1 + m_2} \end{array}\right\} \rightsquigarrow I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}R^2 = \mu R^2$$

3.170

Widma rotacyjne cząsteczek liniowych



Zakładając, że cząsteczkę liniową można opisać jako sztywny rotator, rozwiązania te można wykorzystać do badania widm rotacyjnych cząsteczek liniowych, przy czym zwyczajowo liczbę kwantową rotacji oznacza się zwykle jako J a nie I:

$$E = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) \quad \text{gdzie} \quad J = 0, 1, 2, \ldots$$

gdzie μ to masa zredukowana. Moment bezwładności względem COM to:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

ponieważ

$$\left.\begin{array}{l} m_1 r_1 = m_2 r_2 = m_2(R - r_1) \\ r_1 = \frac{m_2 R}{m_1 + m_2} \end{array}\right\} \rightsquigarrow I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} R^2 = \mu R^2$$

3.171

Zadania - tydzień 7

Zadanie 2

Znaleźć ogólne wyrażenie na energię przejścia $\Delta E_{(J)\leftarrow(J-1)}$

$$\Delta E_{(J)\leftarrow(J-1)} = E_{(J)} - E_{(J-1)} = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) - \frac{\hbar^2}{2\mu R^2}(J-1)(J) =$$

$$\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1-J+1)$$

$$\Delta E_{(J)\leftarrow(J-1)} = \frac{\hbar^2}{\mu R^2} J$$

3.172

Zadanie 3

Wyznacz energię przejścia molekuły HD z 3 do 4 wzbudzonego stanu rotacyjnego znając energię przejścia molekuły HH z podstawowego do pierwszego wzbudzonego stanu rotacyjnego $\Delta E_{1\leftarrow 0}$.

3.173

Zadanie 4

Obliczyć równowagową długość wiązania w cząsteczce HBr, jeżeli liczba falowa odpowiadajaca przejściu rotacyjnemu z J=6 na J=7 wynosi $103.2\, cm^{-1}$ ($M_{\mathrm{Br}} = 79.92\, u$).

$$\Delta E_{(J)\leftarrow(J-1)} = \frac{\hbar^2}{\mu R^2} J = hc\tilde{\nu}$$

$$R = \sqrt{\frac{7\hbar^2}{hc\tilde{\nu}\mu}} = 1.5217\text{Å}$$

3.174

Zadanie 5

Przejście rotacyjne z poziomu $J = 12$ na $J = 13$ zachodzące w cząsteczce $^{12}C^{16}O$ powoduje absorpcję promieniowania o liczbie falowej $50,2\,cm^{-1}$. Oblicz długość wiązania w cząsteczce. ($M_O = 15.99u$, $M_C = 12.00u$)

$$\Delta E_{(13)\leftarrow(12)} = \frac{\hbar^2}{\mu R^2}13 = hc\tilde{\nu}$$

$$R = \sqrt{\frac{13\hbar^2}{hc\tilde{\nu}\mu}} = \sqrt{\frac{13h}{4\pi^2 c\tilde{\nu}\frac{M_C M_O}{M_C+M_O}}}$$

$$R = \sqrt{\frac{13 \cdot 6.626 \cdot 10^{-34} Js}{4\pi^2 \cdot 2.998 \cdot 10^8\, ms^{-1} \cdot 5020\, m^{-1}\frac{12.00\cdot 15.99}{12.00+15.99}1.660 \cdot 10^{-27} kg}}$$

$$R = 1.128\text{Å}$$

3.175

Zadanie 6

Widmo mikrofalowe rodnika CN wykazuje serię linii oddalonych od siebie o $3.797\,cm^{-1}$. Wyznacz na tej podstawie równowagową długość wiązania. $R_{CN} = 1.17$Å

3.176

Zadanie 7

Jaka jest wartość oczekiwana momentu pędu w stanie opisanym funkcją:

$$Y_{l,0} = \frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$$

(jego rzut na wyróżniony kierunek jest równy 0)

$$\Lambda^2 Y_{l,0} = -l(l+1)Y_{l,0}$$

$$= \left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}\cos\theta$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(-\sin^2\theta\right) + 0\right] = \frac{1}{2}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/2}\left[\frac{-2\sin\theta\cos\theta}{\sin\theta}\right]$$

$$= -2Y_{l,0} \quad \rightsquigarrow \quad l(l+1) = 2 \quad \rightsquigarrow \quad l = 1$$

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)} = \hbar\sqrt{2}$$

3.177

3.6 Atom wodoropodobny

Rozwiazanie równania Schrödingera
Formalnie równanie Schrödingera zapisać można jako:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\Psi = E\Psi$$

przy czym we współrzędnych sferycznych

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \Lambda^2\right]$$

$$\text{gdzie} \quad \Lambda^2 = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

Rozwiązanie klasy Q ma postać

$$\Psi_{nlm} = N_{nl}R_{nl}(r)Y_l^m(\theta,\phi)$$

gdzie funkcja Y_l^m to harmonika sferyczna dla rotatora sztywnego o długości r a R_{nl} reprezentuje część radialną funkcji falowej.

3.178

Rozwiazanie równania Schrödingera
Pamiętając, że

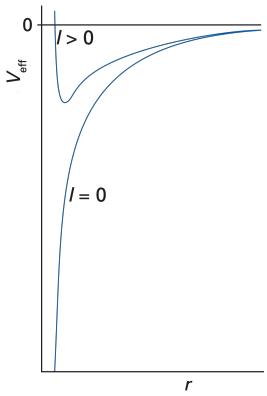
$$\Lambda^2 Y_l^{m_l} = -l(l+1)Y_l^{m_l}$$

radialne równanie Schrödingera zapisać można jako:

$$\left[\frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r^2}r - \frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{Ze^2\mu}{2\pi\epsilon_0\hbar^2 r}\right]R_{nl}Y_l^m = -\frac{2\mu E}{\hbar^2}R_{nl}Y_l^m$$

Ostatecznie otrzymujemy jednowymiarowe radialne równanie opisujące ruch elektronu w efektywnym potencjale:

$$V_{eff} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$



3.179

Rozwiazanie równania Schrödingera

$$R_{nl}(r) = r^l L_{n+l}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{n}\right)\exp\left(-\frac{Zr}{n}\right)$$

przy czym główna liczba kwantowa $n = 1, 2, 3...$, poboczna liczba kwantowa $l = 0, 1, 2, ..., n-1$ a magnetyczna liczba kwantowa $m = -l, -l+1, ..., 0, ...+l$. Stowarzyszone $L_\alpha^\beta(x)$ i zwykłe $L_\alpha(x)$ wielomiany Laguerre'a zdefiniowane są jako:

$$L_\alpha^\beta(x) = \frac{d^\beta}{dx^\beta}L_\alpha(x) \quad \text{gdzie} \quad L_\alpha(x) = \exp(x)\frac{d^\alpha}{dx^\alpha}[x^\alpha \exp(-x)]$$

Przykładowo dla $\rho = (2Z/a_0 n)r$:

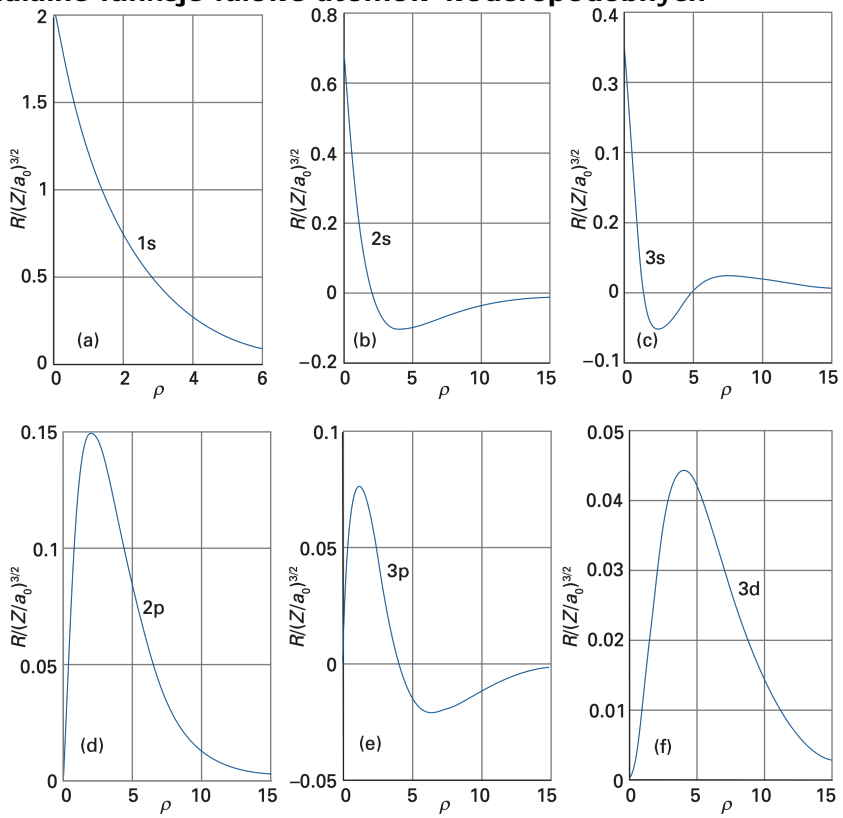
$$R_{10} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} 2e^{-\rho/2}$$

$$R_{20} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{1}{8}\right)^{1/2}(2-\rho)e^{-\rho/2}$$

$$R_{21} = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{1}{24}\right)^{1/2}\rho e^{-\rho/2}$$

3.180

Radialne funkcje falowe atomów wodoropodobnych



3.181

Rozwiazanie równania Schrödingera

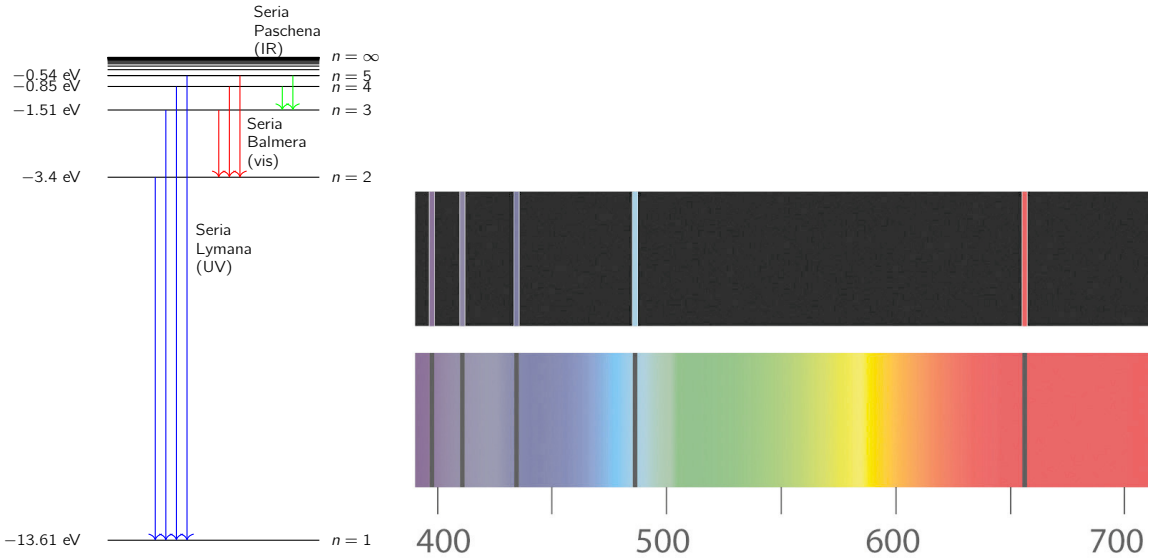
Funkcja Ψ_{nlm} jest funkcją własną: hamiltonianu z wartościami własnymi

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2}\frac{Z^2}{n^2} = -hcR_H\frac{Z^2}{n^2} = -\frac{Z^2}{2n^2}$$

oraz operatora kwadratu momentu pędu z wartością własną $\hbar^2 l(l+1)$ i jednej ze składowych momentu pędu (umownie L_z) z wartością własną $\hbar m$.

3.182

Widmo stanów



$$E_n = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2}\frac{Z^2}{n^2}\ [\mathrm{J}]$$

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}\ [\text{a.u.}]$$

3.183

Zadania - tydzień 8

Zadanie 1

Unormować funkcję falową atomu wodoru w stanie podstawowym: $\psi_{1s} = Ne^{-r/a_0}$. $N = (\pi a_0^3)^{-1/2}$.

$$\int \psi_{1s}^* \psi_{1s}\, d\tau = N^2 \int_0^\infty r^2 e^{-2r/a_0}\, dr \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = N^2 \pi a_0^3 = 1$$

Zadanie 2

Obliczyć gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu w tym stanie w odległości r od jądra. $P(r) = \frac{4}{a_0^3} e^{-2r/a_0} r^2$

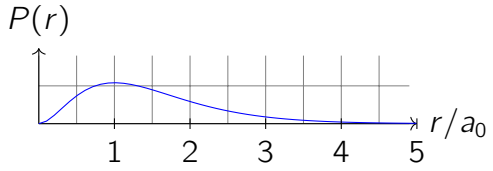
$$|\psi_{1s}|^2\, d\tau = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0} r^2 \sin\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$$

$$\int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi\, |\psi_{1s}|^2 r^2 \sin\theta\, dr = \frac{4}{a_0^3} e^{-2r/a_0} r^2\, dr = P(r)\, dr$$

3.184

Zadanie 3

Oblicz odległość r od jądra dla której gęstość prawdopodobieństwa znalezienia elektronu (*radialna gęstość elektronowa*) w stanie podstawowym atomu wodoru jest największa. Dla $r_0 = a_0$. $\frac{dP(r)}{dr} = 0 = \frac{8}{a_0^3} e^{-2r/a_0} \left(1 - \frac{r}{a_0}\right)$



3.185

Zadanie 4

Obliczyć wartości średnie odległości elektronu od jądra w stanach 1s i 2s atomu wodoru $\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$, $\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(2 - r)e^{-r/2}$

$$< \psi_{1s}|r\psi_{1s} > = \int \psi_{1s}^* r \psi_{1s}\, d\tau$$
$$= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty r^3 e^{-2r} dr \int_0^\pi \sin\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$
$$= \frac{1}{\pi} \frac{3!}{2^4} \cdot 2 \cdot 2\pi = \frac{3}{2}$$
$$< \psi_{2s}|r\psi_{2s} > = 6$$

3.186

Zadanie 5

Wyznacz wartość średnią odległości elektronu od jądra w atomie wodoru w stanie opisywanym funkcją $\psi_{2p_z} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \exp\left\{\left(-\frac{r}{2}\right)\right\} r\cos\theta$ i $\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \exp\left\{\left(-\frac{r}{2}\right)\right\} r\sin\theta\cos\phi$ korzystając z $\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$.

$$\langle r \rangle = \int_\tau \psi_{2p_z}^* r \psi_{2p_z}\, d\tau = \frac{1}{32\pi} \int_0^\infty r^5 e^{-r}\, dr \int_0^\pi \sin\theta\cos^2\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$
$$= \left| \begin{array}{l} \cos\theta = z \\ dz = -\sin\theta\, d\theta \end{array} \right| = \frac{1}{32\pi} \underbrace{\int_0^\infty r^5 e^{-r}\, dr}_{\frac{5!}{1^6}} \underbrace{\int_1^{-1} z^2\, dz}_{\frac{2}{3}} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{2\pi} = 5$$

3.187

Zadanie 6

Obliczyć wartości średnie energii potencjalnej oddziaływania elektronu z jądrem, $V(r) = -\frac{1}{r}$, w stanach 1s i 2s atomu wodoru: $\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}$, $\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(2-r)e^{-r/2}$.

$$< \psi_{1s}|V(r)\psi_{1s} > = -\int \psi_{1s}^{*}\frac{1}{r}\psi_{1s}\,d\tau$$
$$= -\frac{1}{\pi}\int_0^{\infty} re^{-2r}dr\int_0^{\pi}\sin\theta\,d\theta\int_0^{2\pi}d\phi$$
$$= -\frac{1}{\pi}\frac{1!}{2^2}\cdot 2\cdot 2\pi = -1$$
$$< \psi_{2s}|V(r)\psi_{2s} > = -\frac{1}{4}$$

3.188

Zadanie 7

Obliczyć oczekiwane wartości energii kinetycznej, $\hat{T} = -\frac{1}{2}\nabla^2$, w stanach 1s i 2s atomu wodoru: $\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}$, $\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(2-r)e^{-r/2}$.

$$< \psi_{1s}|\hat{T}\psi_{1s} >= \int \psi_{1s}^{*}\left(-\frac{1}{2}\nabla^2\right)\psi_{1s}\,d\tau$$
$$= \int_0^{\pi}\sin\theta\,d\theta\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\infty}dr\,r^2\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}\left(-\frac{1}{2}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}$$
$$= -\frac{4\pi}{2\pi}\int_0^{\infty}dr\,r^2e^{-r}\left(-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}r^2e^{-r}\right)$$
$$= -2\int_0^{\infty}dr\,r^2e^{-r}\left(-\frac{1}{r^2}(2re^{-r}-r^2e^{-r})\right)$$
$$= +4\int_0^{\infty}re^{-2r}\,dr - 2\int_0^{\infty}r^2e^{-2r}\,dr = 4\frac{1!}{2^2} - 2\frac{2!}{2^3} = \frac{1}{2}$$
$$< \psi_{2s}|\hat{T}\psi_{2s} >= \frac{1}{8}$$

3.189

Zadanie 8

Obliczyć całkę nakładania funkcji falowych $\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}$ i $\psi_{2s} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}(2-r)e^{-r/2}$

$$\int \psi_{1s}\psi_{2s}\,d\tau = \int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta\int_0^{\infty}\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-r}\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{r}{2}}(2-r)dr$$
$$= \frac{4\pi}{4\pi\sqrt{2}}\int_0^{\infty}(2-r)r^2e^{-\frac{3r}{2}}dr = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(2\frac{2!}{\left(\frac{3}{2}\right)^3} - \frac{3!}{\left(\frac{3}{2}\right)^4}\right) = 0$$

3.190

Zadanie 9

W widmie próbki wodoru w obszarze widzialnym zaobserwowano dodatkowe linie, które można byłoby wyjaśnić dopuszczając istnienie połówkowych liczb n. Wyjaśnij od jakiego atomu wodoropodobnego pochodziły te linie.

$$E_2 - E_1 = hcR_H Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

dla atomu wodoru w obszarze widzialnym obserwuje się serię Balmera ($n_1 = 2$)

$$\Delta E = hcR_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(n_2/2)^2}\right)$$

$$\Delta E = 4hcR_H \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{(n_2)^2}\right)$$

linie te pochodziły więc od jonu He^+ (dla $n_1 = 4$ seria Pickeringa).

Zadanie 10

Oblicz energię jonizacji atomu wodoru w stanie podstawowym.

3.191

Zadanie 11

Seria Balmera to jedna z grup linii widmowych w widmie atomu wodoru ($\mathcal{R}_\mathrm{H} = 109677\, cm^{-1}$) obserwowana w zakresie widzialnym. Dotyczy ona przejść na pierwszy stan wzbudzony ($n = 2$). Wyznacz granice zakresu dla tej serii w nm.

$$\Delta E_{(n)\leftarrow(n+1)} = hc\mathcal{R}_\mathrm{H} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2}\right) = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{1}{\mathcal{R}_\mathrm{H} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2}\right)}$$

$$\lambda_{max} = \frac{1}{\mathcal{R}_\mathrm{H} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(2+1)^2}\right)} = 656.5\, nm$$

$$\lambda_{min} = \frac{1}{\mathcal{R}_\mathrm{H} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{(\infty)^2}\right)} = 364.7\, nm$$

3.192

Zadanie 12

Seria Humphreya to jedna z grup linii widmowych w widmie atomu wodoru ($R_H = 109677\, cm^{-1}$) obserwowana w zakresie od $12368\, nm$ do $3281.4\, nm$ Pokaż jakich przejść ona dotyczy oraz wyznacz pierwsze dwie linie widmowe.

$$\Delta E_{(n)\leftarrow(n+1)} = hcR_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2}\right) = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{1}{R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2}\right)}$$

Najprościej wyznaczyć n dla krótkofalowej granicy serii:

$$\lambda = \frac{1}{R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+\infty)^2}\right)} = 3282.4\, nm \rightsquigarrow n = \sqrt{R_H\lambda} \approx 6$$

3.193

Rozdział 4
Przybliżone metody rozwiązywania równania Schrödingera

4.194

4.1 Rachunek wariacyjny

Zasada wariacyjna
W metodzie wariacyjnej wykorzystuje się fakt, że funkcjonał

$$\varepsilon[\phi] = \frac{\langle \phi | \hat{H} \phi \rangle}{\langle \phi | \phi \rangle}$$

osiąga minimum dla pewnej funkcji ϕ_0 będącej funkcją własną Hamiltonianu $\hat{H}$ dla stanu podstawowego układu, a odpowiadająca jej wartość własna równa jest energii stanu podstawowego. Jeśli zatem wyjdziemy od tzw. funkcji próbnej $\phi(x_1, \ldots, x_n; c_1, \ldots, c_m)$, gdzie $\{x_i\}$ to współrzędne uogólnione (np. elektronów) a $\{c_i\}$ stanowi zbiór tzw. parametrów wariacyjnych.

4.195

Naturalnie funkcja próbna musi być funkcją porządną ale poza tym w zasadzie dowolną, przy czym im bliższa będzie funkcji falowej stanu podstawowego, tym lepszy będzie rezultat. Jeśli podstawimy teraz naszą funkcję do funkcjonału $\varepsilon[\phi]$ i wyznaczymy wartości całek, to otrzymamy funkcję $\varepsilon(c_1, \ldots, c_m)$ będącą funkcją parametrów wariacyjnych. Pozostaje jeszcze znaleźć jej optymalną postać, czyli zbiór parametrów $\{c_i\}$ minimalizujących wartość funkcjonału $\varepsilon[\phi]$. Wyznaczymy w ten sposób przybliżoną postać funkcji falowej oraz energii stanu podstawowego.

$$\frac{\partial \varepsilon(c_1, \ldots, c_m)}{\partial c_1} = \frac{\partial \varepsilon(c_1, \ldots, c_m)}{\partial c_2} = \ldots = \frac{\partial \varepsilon(c_1, \ldots, c_m)}{\partial c_m} = 0$$

4.196

Zadanie 1

Przyjmijmy, że nie znamy dokładnych rozwiązań dla atomu wodoru i poszukujemy ich zakładając funkcję falową w postaci eksponencjalnej:

$$\psi(r) = Ne^{-ar}$$

Wyznacz wartość parametru wariacyjnego a. Hamiltonian zapiszemy we współrzędnych sferycznych jako:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] - \frac{e^2}{r}$$

Ponieważ jednak nasza funkcja nie zależy od kątów θ i ϕ Hamiltonian możemy zapisać następująco:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}\right] - \frac{e^2}{r}$$

4.197

Funkcjonał energii zapisać możemy zatem jako:

$$\begin{aligned}\varepsilon[\psi] &= \frac{\langle\psi|\hat{H}\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} \\ &= \frac{N^2\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} e^{-ar}\left\{-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}\right] - \frac{e^2}{r}\right\}e^{-ar}r^2\sin\theta\,dr d\theta d\phi}{N^2\int_0^\infty\int_0^\pi\int_0^{2\pi} e^{-2ar}r^2\sin\theta\,dr d\theta d\phi} \\ &= \frac{\hbar^2}{2\mu}a^2 - ae^2\end{aligned}$$

Pozostaje znaleźć optymalną wartość parametru a i odpowiadającą jej wartość własną:

$$\frac{d\varepsilon}{da} = 0 = \frac{\hbar^2}{\mu}a - e^2 \quad \rightsquigarrow \quad a = \frac{e^2\mu}{\hbar^2} \quad \rightsquigarrow \quad E_1 = -\frac{e^4\mu}{2\hbar^2}$$

Otrzymaliśmy zatem rozwiązanie identyczne z analitycznym.

4.198

Zadanie 2
Wyznaczyć metodą wariacyjną optymalną funkcję falową i odpowiadającą jej wartość własną dla oscylatora harmonicznego zakładając funkcję próbną postaci:

$$\psi(x) = Ne^{-ax^2}$$

Analogicznie jak w poprzednim zadaniu funkcjonał energii jest funkcją parametru wariacyjnego a:

$$\begin{aligned}
\varepsilon[\psi] &= \frac{\langle\psi|\hat{H}\psi\rangle}{\langle\psi|\psi\rangle} = \frac{N^2\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+\frac{kx^2}{2}\right\}e^{-ax^2}\,dx}{N^2\int_{-\infty}^{\infty} e^{-2ax^2}\,dx} = \\
&= \sqrt{\frac{2a}{\pi}}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d}{dx}2axe^{-ax^2}+\frac{kx^2}{2}e^{-ax^2}\right)dx = \\
&= \sqrt{\frac{2a}{\pi}}\left[\frac{a\hbar^2}{m}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-2ax^2}\,dx+\left(\frac{k}{2}-\frac{2a^2\hbar^2}{m}\right)\int_{-\infty}^{\infty} x^2e^{-2ax^2}\,dx\right] = \\
&= \frac{a\hbar^2}{2m}+\frac{k}{8a}
\end{aligned}$$

4.199

Pozostaje znaleźć optymalną wartość parametru a i odpowiadającą jej wartość własną:

$$\frac{d\varepsilon}{da} = 0 = \frac{\hbar^2}{2m}-\frac{k}{8a^2} \quad \rightsquigarrow \quad a = \pm\frac{1}{2}\left(\frac{\hbar^2}{mk}\right)^{-\frac{1}{2}} = \frac{1}{2\alpha^2}$$

Otrzymaliśmy również rozwiązanie identyczne z analitycznym. Ujemny pierwiastek wynikający z równania kwadratowego należy odrzucić jako niefizyczny, gdyż taka funkcja nie byłaby całkowalna w kwadracie.

4.200

4.2 Metoda orbitali molekularnych

Metoda Ritza - szczególny przypadek metody wariacyjnej

W metodzie tej zakłada się funkcję próbną Ψ w postaci liniowej kombinacji znanych funkcji ϕ (np. orbitali atomowych):

$$\Psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \ldots + c_n\phi_n = \sum_{i=1}^{n} c_i\phi_i \tag{1}$$

przy czym $\{c_i\}$ stanowi zbiór parametrów wariacyjnych. Jesli H jest Hamiltonianem układu to funkcjonał energii można zapisać następująco:

$$\varepsilon(\Psi) = \frac{\left\langle\sum_{i=1}^{n} c_i\phi_i\middle|\, H\,\middle|\sum_{i=1}^{n} c_i\phi_i\right\rangle}{\left\langle\sum_{i=1}^{n} c_i\phi_i\middle|\sum_{i=1}^{n} c_i\phi_i\right\rangle} = \frac{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j S_{ij}}$$

gdzie: $H_{ij} = \langle\phi_i|\, H\,|\phi_j\rangle$ oraz $S_{ij} = \langle\phi_i|\phi_j\rangle$

4.201

Wynik ten zapisać można prościej w następujacej postaci:

$$\varepsilon \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j S_{ij} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j H_{ij} \tag{2}$$

Przy czym szukamy minimum funkcjonału energii względem wszystkich parametrów wariacyjnych. A zatem:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_i} = 0 \quad \text{dla} \quad i = 1, 2, \ldots, n \tag{3}$$

Aby znaleźć parametry wariacyjne zróżniczkujmy wzór (2) względem wszystkich parametrów wariacyjnych (np. c_i^*):

$$\frac{\partial}{\partial c_i^*}\left(\varepsilon \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j S_{ij}\right) = \frac{\partial}{\partial c_i^*}\left(\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j H_{ij}\right)$$

4.202

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_i^*}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j S_{ij} + \varepsilon \frac{\partial}{\partial c_i^*}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j S_{ij} = \frac{\partial}{\partial c_i^*}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j H_{ij}$$

Korzystając z (3) otrzymujemy układ równań liniowych:

$$\varepsilon \sum_{j=1}^{n} c_j S_{ij} = \sum_{j=1}^{n} c_j H_{ij} \quad \text{dla} \quad i = 1, 2, \ldots, n$$

który można zapisać też następująco:

$$\sum_{j=1}^{n} c_j \left(H_{ij} - \varepsilon S_{ij}\right) = 0 \quad \text{dla} \quad i = 1, 2, \ldots, n \tag{4}$$

4.203

Minimalizacja funkcjonału energii z funkcją próbną postaci (1) sprowadza się zatem do rozwiązania układu n równań liniowych jednorodnych w których niewadomymi są współczynniki kombinacji liniowej $\{c_i\}$:

$$\begin{aligned}
&c_1\left(H_{11} - \varepsilon S_{11}\right) + c_2\left(H_{12} - \varepsilon S_{12}\right) + \ldots + c_n\left(H_{1n} - \varepsilon S_{1n}\right) = 0\\
&c_1\left(H_{21} - \varepsilon S_{21}\right) + c_2\left(H_{22} - \varepsilon S_{22}\right) + \ldots + c_n\left(H_{2n} - \varepsilon S_{2n}\right) = 0\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&c_1\left(H_{n1} - \varepsilon S_{n1}\right) + c_2\left(H_{n2} - \varepsilon S_{n2}\right) + \ldots + c_n\left(H_{nn} - \varepsilon S_{nn}\right) = 0
\end{aligned}$$

Ponieważ w powyższych równaniach brakuje wyrazów wolnych (jest to tzw. układ równań jednorodnych) pozwala on jedynie na znalezienie względnych wartości parametrów wariacyjnych: $\frac{c_2}{c_1}$, $\frac{c_3}{c_1}$, itd.

4.204

Warunek normalizacji funkcji falowej dostarcza brakującego równania niejednorodnego:

$$\langle \Psi | \, \Psi \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{n} c_i \phi_i \middle| \sum_{j=1}^{n} c_j \phi_j \right\rangle = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j S_{ij} = 1$$

Nietrywialne rozwiązania układu równań (4) istnieje jeśli znika wyznacznik utworzony ze współczynników przy niewiadomych:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\varepsilon S_{11} & H_{12}-\varepsilon S_{12} & \dots & H_{1n}-\varepsilon S_{1n} \\ H_{21}-\varepsilon S_{21} & H_{22}-\varepsilon S_{22} & \dots & H_{2n}-\varepsilon S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1}-\varepsilon S_{n1} & H_{n2}-\varepsilon S_{n2} & \dots & H_{nn}-\varepsilon S_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

4.205

Ostatecznie rozwiązanie układu równań $\sum_{j=1}^{n} c_j (H_{ij} - \varepsilon S_{ij}) = 0$ dla $i = 1, 2, \dots, n$ sprowadza się do rozwinięcia wyznacznika:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\varepsilon S_{11} & H_{12}-\varepsilon S_{12} & \dots & H_{1n}-\varepsilon S_{1n} \\ H_{21}-\varepsilon S_{21} & H_{22}-\varepsilon S_{22} & \dots & H_{2n}-\varepsilon S_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{n1}-\varepsilon S_{n1} & H_{n2}-\varepsilon S_{n2} & \dots & H_{nn}-\varepsilon S_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

i znalezienia wartości parametrów $\{c_i\}$ korzystając z równania:

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} c_i^* c_j S_{ij} = 1$$

4.206

Metoda Ritza upraszcza się znacznie jeśli funkcje $\{\phi_i\}$ tworzą układ ortonormalny t.j.

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = S_{ij} = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{dla} \quad i = j \\ 0 & \text{dla} \quad i \neq j \end{cases}$$

Prowadzi to do następującego układu równań:

$$\sum_{j=1}^{n} c_j (H_{ij} - \varepsilon \delta_{ij}) = 0 \quad \text{dla} \quad i = 1, 2, \dots, n$$

4.207

Prosty przypadek

Znajdźmy wartości energii dla funkcji próbnej postaci (np. dla cząsteczki wodoru w bazie minimalnej orbitali 1s):

$$\Psi = c_1 \phi_1 + c_2 \phi_2$$

Można przyjąć, że

$$H_{11} = H_{22} \qquad H_{12} = H_{21}$$
$$S_{11} = S_{22} = 1 \qquad S_{12} = S_{21} = S$$

Układ równań wiekowych możemy zapisać następująco:

$$\begin{aligned} c_1 (H_{11} - \varepsilon S_{11}) &+ c_2 (H_{12} - \varepsilon S_{12}) = 0 \\ c_1 (H_{21} - \varepsilon S_{21}) &+ c_2 (H_{22} - \varepsilon S_{22}) = 0 \end{aligned}$$

lub prościej

$$\begin{aligned} c_1 (H_{11} - \varepsilon) &+ c_2 (H_{12} - \varepsilon S) = 0 \\ c_1 (H_{12} - \varepsilon S) &+ c_2 (H_{11} - \varepsilon) = 0 \end{aligned}$$

Prosty przypadek c.d.
Wyznacznik wiekowy:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\varepsilon & H_{12}-\varepsilon S \\ H_{12}-\varepsilon S & H_{11}-\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

czyli:

$$(H_{11}-\varepsilon)^2 = (H_{12}-\varepsilon S)^2$$

stąd:

$$E_1 = \frac{H_{11}+H_{12}}{1+S} \qquad E_2 = \frac{H_{11}-H_{12}}{1-S}$$

Po podstawieniu E_1 do układu równań otrzymamy $c_{11} = c_{21}$ a dla E_2 odpowiednio $c_{12} = -c_{22}$. Natomiast z warunku normalizacji $c_1^2 + 2c_1c_2S + c_2^2 = 1$ dostaniemy konkretne wartości:

$$c_{11} = c_{21} = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \qquad c_{12} = -c_{22} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

4.3 Rachunek zaburzeń

Rachunek zaburzeń Rayleigha–Schrödingera
Rachunek zaburzeń możemy zastosować jeśli chcemy rozwiązać równanie Schrödingera

$$\hat{H}\psi_k = E\psi_k$$

i potrafimy jednocześnie znaleźć rozwiązanie dla nieco uproszczonego problemu

$$\hat{H}^{(0)}\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)}$$

oraz zapisać Hamiltonian $\hat{H}$ dla naszego problemu w następującej postaci:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{H}^{(1)},$$

gdzie $\hat{H}^{(0)}$ to Hamiltonian dla którego potrafimy znaleźć rozwiązanie równania Schrödingera (tzw. operator niezaburzony) natomiast $\hat{H}^{(1)}$ reprezentuje niewielkie zaburzenie naszego układu.

Zakładamy przy tym, że funkcje $\psi_k^{(0)}$ tworzą układ ortonormalny oraz dodatkowo w celu uproszczenia obliczeń tzw. normalizację pośrednią

$$\left\langle \psi_k^{(0)} | \psi_k \right\rangle = 1,$$

co pozwala zapisać poszukiwaną funkcję falową w postaci rozwinięcia

$$\psi_k = \psi_k^{(0)} + \textit{człony ortogonalne}.$$

Wprowadzimy teraz pewien arbiralny parametr $0 \leq \lambda \leq 1$ w Hamiltonianie:

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)},$$

co prowadzi do:

$$\hat{H}(\lambda)\,\psi_k(\lambda) = E(\lambda)\,\psi_k(\lambda)$$

4.211

Wprowadzenie parametru λ pozwala na rozwinięcie energii i funkcji falowej względem tego parametru w szereg Taylora. Jest to tzw. rozwinięcie perturbacyjne:

$$E_k(\lambda) = E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \ldots$$
$$\psi_k(\lambda) = \psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \ldots$$

Po podstawieniu do równania Schrödingera okazuje się, że równanie to spełnione może być jedynie pod warunkiem, że współczynniki przy jednakowych potęgach λ po obu stronach równania będą sobie równe.

$$\left(\hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{H}^{(1)}\right)\left(\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \ldots\right) =$$
$$\left(E_k^{(0)} + \lambda E_k^{(1)} + \lambda^2 E_k^{(2)} + \ldots\right)\left(\psi_k^{(0)} + \lambda \psi_k^{(1)} + \lambda^2 \psi_k^{(2)} + \ldots\right)$$

4.212

Wprawdzie formalnie prowadzi to do nieskończenie wielu równań ale w praktyce możemy te równania rozwiązywać sukcesywnie znajdując kolejne poprawki do energii i funkcji falowej (zwykle bardzo dobre rezultatu uzyskujemy już dla drugiego rzędu rachunku zaburzeń w przypadku energii i pierwszego dla funkcji falowej).

$$\begin{aligned}
&\text{dla}\lambda^0 && \hat{H}^{(0)}\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(0)} \\
&\text{dla}\lambda^1 && \hat{H}^{(0)}\psi_k^{(1)} + \hat{H}^{(1)}\psi_k^{(0)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(1)} + E_k^{(1)}\psi_k^{(0)} \\
&\text{dla}\lambda^2 && \hat{H}^{(0)}\psi_k^{(2)} + \hat{H}^{(1)}\psi_k^{(1)} = E_k^{(0)}\psi_k^{(2)} + E_k^{(1)}\psi_k^{(1)} + E_k^{(2)}\psi_k^{(0)}
\end{aligned}$$

4.213

Rozwiązanie pierwszego z tych równań znamy z założenia, natomiast w celu znalezienia $\psi_k^{(1)}$ i $E_k^{(1)}$ wykorzystać można hermitowskość Hamiltonianu i wystarczy wyznaczyć iloczyn skalarny obu stron równania dla λ^1 z funkcją $\psi_k^{(0)}$ (tzn pomnożyć lewostronie przez $\psi_k^{(0)*}$ i scałkować):

$$\left\langle \psi_k^{(0)} \right| \left(\hat{H}^{(0)} - E_k^{(0)} \right) \psi_k^{(1)} + \left(\hat{H}^{(1)} - E_k^{(1)} \right) \psi_k^{(0)} \Big\rangle =$$
$$\underbrace{\left\langle \psi_k^{(0)} \right| \left(\hat{H}^{(0)} - E_k^{(0)} \right) \psi_k^{(1)} \Big\rangle}_{0} + \left\langle \psi_k^{(0)} \right| \left(\hat{H}^{(1)} - E_k^{(1)} \right) \psi_k^{(0)} \Big\rangle =$$
$$\left\langle \psi_k^{(0)} \right| \left(\hat{H}^{(1)} - E_k^{(1)} \right) \psi_k^{(0)} \Big\rangle = 0$$
$$E_k^{(1)} = \langle \psi_k^{(0)} | \hat{H}^{(1)} | \psi_k^{(0)} \rangle = H_{kk}^{(1)}$$

4.214

Zadania - tydzień 11

Zadanie 3
Elektron zamknięty w nieskończonej studni potencjału o długości L poddano działaniu jednorodnego pola elektrycznego $\mathcal{E}$. Na elektron działa więc siła $-e\mathcal{E}$ a potencjał pomiędzy $x = 0$ a $x = L$ wynosi $V = e\mathcal{E}x$. Znajdź energię stanu podstawowego w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń.

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}}_{\hat{H}^{(0)}} + \underbrace{e\mathcal{E}x}_{\hat{H}^{(1)}}$$

ponieważ: $E_n^{(0)} = \dfrac{n^2h^2}{8mL^2}$ oraz $\psi_n^{(0)} = \sqrt{\dfrac{2}{L}} \sin\left(\dfrac{n\pi}{L}x\right)$

a $E_n^{(1)} = \displaystyle\int_0^L \psi_n^{(0)} \hat{H}^{(1)} \psi_n^{(0)}\, dx = e\mathcal{E} \int_0^L \psi_n^{(0)} x \psi_n^{(0)}\, dx = e\mathcal{E}\langle x \rangle = \frac{e\mathcal{E}L}{2}$

znajdujemy:

$$E_1 = E_1^{(0)} + E_1^{(1)} = \frac{h^2}{8mL^2} + \frac{e\mathcal{E}L}{2}$$

4.215

Zadanie 4
Elektron zamknięty w nieskończonej studni potencjału o długości L w obszarze od $L/2$ do L poddany jest działaniu stałego potencjału zaburzającego $V = \frac{h^2}{80m_eL^2}$. Wyznacz poprawki do wartości własnych Hamiltonianu w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń.

$$E_n = \frac{h^2}{8m_eL^2}\left(n^2 + 0.05\right)$$

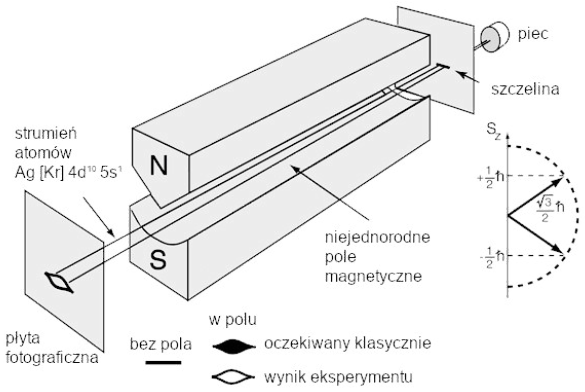
4.216

Rozdział 5
Wieloelektronowa funkcja falowa

5.217

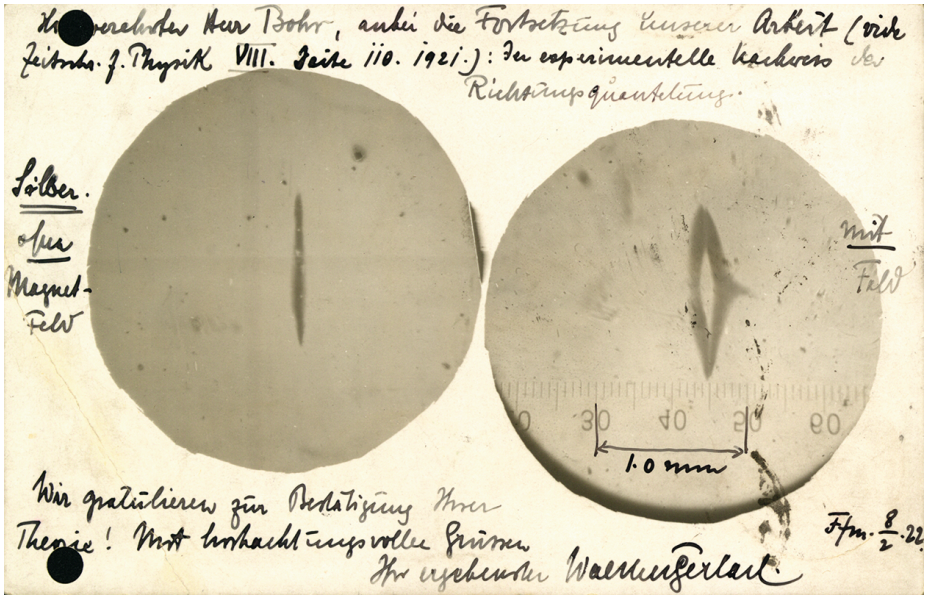
5.1 Spin

Doświadczenie Sterna-Gerlacha



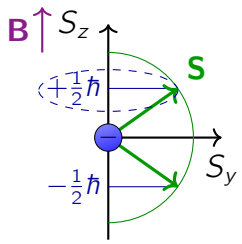
5.218

Pocztówka od Gerlacha do Bohra



5.219

Spin i zakaz Pauliego



Dotychczas omawiany zestaw liczb kwantowych $\{n, l, m\}$ nie pozwala na pełny opis rejestrowanych widm atomowych. Do pełnej interpretacji konieczne jest założenie, że elektron posiada jeszcze wewnętrzny moment pędu odpowiadający liczbie kwantowej $s = \frac{1}{2}$, co daje wypadkowy moment pędu:

$$S = \hbar\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right)} = \frac{\sqrt{3}}{2}\hbar,$$

którego rzut na wyróżniony kierunek może przyjmować dwie wartości: $S_z = \pm\frac{1}{2}\hbar$.

5.220

Spin i zakaz Pauliego

W 1925 r. Wolfgang Pauli na podstawie analizy widm atomowych metali alkalicznych doszedł do wniosku, że dwa elektrony nie mogą zajmować tego samego stanu kwantowego. Prowadzi to do prostego wniosku, że funkcja falowa elektronów (a w istocie wszystkich fermionów) musi być antysymetryczna

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N)$$

ponieważ taka funkcja falowa musi być równa zeru dla dwóch "identycznych" elektronów

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_1, \ldots, \mathbf{x}_N) = 0$$

5.221

5.2 Wieloelektronowa funkcja falowa

Struktura elektronowa atomu He

Rozważmy strukturę elektronową najprostszego układu dwuelektronowego – atomu helu ($Z = 2$).
Hamiltonian elektronowy dany jest:

$$H^{el} = \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{2}{r_1}}_{h(\mathrm{r}_1)} \underbrace{-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_2}}_{h(\mathrm{r}_2)} + \frac{1}{|r_2 - r_1|}$$

gdzie $h(\mathbf{r}_i) = h(i)$ to jednoelektronowy hamiltonian.

Nieznane jest analityczne rozwiązanie zagadnienia własnego

$$H\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

z uwagi na człon $\frac{1}{|r_2-r_1|} = \frac{1}{r_{12}}$ zależący od wsp. obu elektronów. 5.222
Jeśli jednak zaniedbamy na moment w hamiltonianie kłopotliwy człon odpychania elektronowego, to hamiltonian elektronowy da się zapisać w postaci *sumy hamiltonianów nieoddziałujących elektronów*.

$$H^{el} \approx h(\mathbf{r}_1) + h(\mathbf{r}_2)$$

Jeśli hamiltonian zapisany jest jako suma niezależnych członów to jego funkcja własna jest dana w postaci iloczynowej:

$$\begin{aligned}(h(\mathbf{r}_1) + h(\mathbf{r}_2))\,\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= (h(\mathbf{r}_1) + h(\mathbf{r}_2))\,\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \\ &= (E_1 + E_2)\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\end{aligned}$$

gdzie

$$h(\mathbf{r}_\mathrm{i})\psi_i(\mathbf{r}_i) = E_i\psi_i(\mathbf{r}_i)$$

to zagadnienie własne dla atomu wodoropodobnego o znanych rozwiązaniach. 5.223
Traktując odpychanie elektronów jako zaburzenie w zdegenerowanym układzie dwustanowym,[2] w pierwszym rzędzie dostajemy następującą poprawkę do energii układu:

$$E^{(1)} = \langle\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)|\frac{1}{r_{12}}|\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\rangle = J$$

Całka kulombowska
Człon J nazywamy całką kulombowską, gdyż odpowiada ona potencjałowi odpychania kulombowskiego dwóch dyskretnych rozkładów gęstości elektronowej:

$$J = \int \mathbf{dr}_1\,\mathbf{dr}_2\,|\psi_1(\mathbf{r}_1)|^2\frac{1}{|r_2 - r_1|}|\psi_2(\mathbf{r}_2)|^2$$
$$J = \int \mathbf{dr}_1\,\mathbf{dr}_2\,\frac{\rho_1(\mathbf{r}_1)\rho_2(\mathbf{r}_2)}{|r_2 - r_1|}$$

Całkowita energia atomu helu w stanie podstawowym, odpowiadającym konfiguracji elektronowej $1s^2$, wyniosła w przybliżeniu: 5.224

$$E = E_1 + E_2 + J$$

Obliczona wartość całki kulombowskiej to $J = 2.50hc\mathcal{R}$, a zatem

$$E = (-4 - 4 + 2.5)hc\mathcal{R} = 5.5hc\mathcal{R}$$

Wartość ta odpowiada -7220 kJmol^{-1} i jest, biorąc pod uwagę zastosowane przybliżenia, dość bliska sumie wyznaczonych eksperymentalnie pierwszego i drugiego potencjału jonizacji, wynoszącej -7619 kJmol^{-1}.[3] 5.225

[2] Patrz rachunek zaburzeń

[3] Warunkiem zbieżności rachunku zaburzeń w niskich rzędach jest niewielka wartość zaburzenia, a tu zaburzenie jest bardzo duże.

Sytuacja komplikuje się w przypadku stanów wzbudzonych helu o konfiguracji $1s^1nl^1$. W tym wypadku mamy bowiem dwie możliwe funkcje falowe dla układu nieoddziałujących cząstek:

$$\psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \text{ i } \psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1),$$

które oznaczymy jako odpowiednio:

$$\phi_1 = |a(1)b(2)\rangle \text{ i } \phi_2 = |a(2)b(1)\rangle.$$

Obie funkcje falowe odpowiadają tej samej wartości własnej E_a+E_b (a zatem stanom zdegenerowanym). Zastosowanie rachunku zaburzeń wymaga w tym wypadku zastąpienia zdegenerowanych funkcji ich wzajemnie ortogonalnymi liniowymi kombinacjami i rozwiązania układu równiań wiekowych:

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

5.226

Ponieważ wybraliśmy wzajemnie ortogonalne liniowe kombinacje zdegenerowanych stanów $S_{ij} = \delta_{ij}$, czyli $S_{11} = S_{22} = 1$ a $S_{12} = S_{21} = 0$.[1ex] Otrzymujemy też dwa różne elementy macierzowe hamiltonianu:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \langle\phi_1|H|\phi_1\rangle = \langle a(1)b(2)|h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}}|a(1)b(2)\rangle = \\ &= E_a + E_b + J = H_{22} \\ H_{12} &= \langle\phi_1|H|\phi_2\rangle = \langle a(1)b(2)|h(1) + h(2) + \frac{1}{r_{12}}|a(2)b(1)\rangle = \\ &= \langle a(1)b(2)|\frac{1}{r_{12}}|a(2)b(1)\rangle = H_{21} = K \end{aligned}$$

5.227

Całka wymienna

Całka K określana jest całką wymienną, nie ma jednak prostej klasycznej interpretacji (jest kwantowo-mechaniczną poprawką do całki kulombowskiej)

$$K = \int \mathbf{dr}_1\, \mathbf{dr}_2\, \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2)\frac{1}{|r_2 - r_1|}\psi_1(\mathbf{r}_2)\psi_2(\mathbf{r}_1)$$

Rozwiązanie układu równań wiekowych:

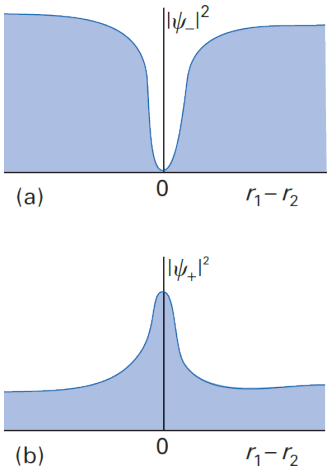
$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} E_a + E_b + J - E & K \\ K & E_a + E_b + J - E \end{vmatrix} = 0$$

prowadzi do następujących rozwiązań:

$$\boxed{\begin{aligned} E_\pm &= E_a + E_b + J \pm K \\ \psi_\pm &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a(1)b(2) \pm a(2)b(1)) \end{aligned}}$$

5.228

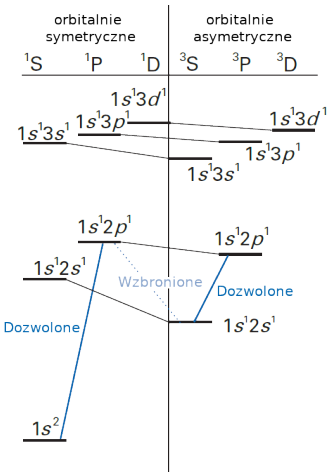
Dziura i sterta Fermiego



Elektronowe odpychanie znosi degenerację stanów, których energia różni się teraz wartością $\Delta E_\pm = 2K$.[1ex] Jednak oba rozwiązania różnią się też diametralnie kiedy odległość między elektronami maleje do zera. Gęstość prawdopodobieństwa w antysymetrycznym stanie ψ_- maleje do zera dla $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ (a), natomiast w symetrycznym stanie ψ_+ paradoksalnie rośnie (b). To tzw. *dziura i sterta Fermiego*.

Ponieważ w stanie ψ_- elektrony niejako się unikają, ich odpychanie kulombowskie jest mniejsze $(J - K)$ i ten efekt opisuje całka wymienna. W stanie ψ_+ obserwujemy odwrotny efekt $(J + K)$. 5.229

Widmo stanów atomu helu



Eksperymentalne widmo stanów elektronowych jest jakościowo zgodne z tymi przewidywaniami. Stany antysymetryczne (z których przejście do symetrycznego stanu podstawowego jest wzbronione) leżą niżej niż odpowiadające im termy symetryczne. Jednak występuje tu jeszcze jedna uderzająca zależność – *wszystkie stany singletowe są symetryczne a trypletowe antysymetryczne*.

Analiza sprzęgającego elektrycznego dipolowego momentu przejścia tłumaczy dlaczego dozwolone są tylko przejścia między stanami o tej samej symetrii orbitalnej:

$$\mu_{+-} = -\int \mathbf{dr}_1\, \mathbf{dr}_2\, \psi_+^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)\psi_-(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0$$

5.230

Dalsza analiza widma pokazuje, że jedynie połowa możliwych stanów jest realizowana. Jak się okazuje jest to konsekwencja fundamentalnego prawa natury.

Zasada Pauliego
Wolfgang Pauli zaobserwował, że obserwowane są jedynie te stany dla których całkowita funkcja falowa (z uwzględnieniem spinu elektronów) jest antysymetryczna ze względu na zamianę współrzędnych dowolnej pary elektronów. Jak się okazało później w istocie:
funkcja falowa musi być **symetryczna** *względem wymiany pary identycznych* **bozonów** *i* **antysymetryczna** *względem wymiany pary identycznych* **fermionów**.

5.231

W nierelatywistycznej mechanice kwantowej hamiltonian nie zależy od wsp. spinowych, zatem całkowitą funkcję falową można zapisać w postaci iloczynowej. Dla układu dwuelekronowego można skonstruować 4 funkcje spinowe; jedną o wypadkowym momencie spinowym $S = 0$:

$$\sigma_-^{(0)}(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha(\mathbf{s}_1)\beta(\mathbf{s}_2) - \alpha(\mathbf{s}_2)\beta(\mathbf{s}_1)\right)$$

oraz trzy odpowiadające trzem różnym wartością rzutu wypadkowego momentu spinowego na wyróżniony kierunek w stanie trypletowym ($S = 1$):

$$\begin{aligned}
\sigma_+^{(+1)}(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) &= \alpha(\mathbf{s}_1)\alpha(\mathbf{s}_2) \\
\sigma_+^{(0)}(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\alpha(\mathbf{s}_1)\beta(\mathbf{s}_2) + \alpha(\mathbf{s}_2)\beta(\mathbf{s}_1)\right) \\
\sigma_+^{(-1)}(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) &= \beta(\mathbf{s}_1)\beta(\mathbf{s}_2)
\end{aligned}$$

5.232

Jak się okazuje, z ośmiu możliwych kombinacji dla konfiguracji $1s^1np^1$ eksperymentalnie obserwowane są tylko cztery, odpowiadające funkcji falowej antysymetrycznej ze względu na wymianę współrzędnych pary elektronów:

$\psi_-\sigma_-^{(0)}$	$\boxed{\psi_+\sigma_-^{(0)}}$	$\boxed{\psi_-\sigma_+^{(+1)}}$	$\psi_+\sigma_+^{(+1)}$
$\boxed{\psi_-\sigma_+^{(0)}}$	$\psi_+\sigma_+^{(0)}$	$\boxed{\psi_-\sigma_+^{(-1)}}$	$\psi_+\sigma_+^{(-1)}$

5.233

Wyznacznik Slatera
Antysymetryczną względem permutacji pary elektronów funkcję falową można zapisać w postaci wyznacznikowej. Przykładowo dla stanu podstawowego atomu helu:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \psi_+(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\sigma_-^{(0)}(\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2) = \\ = \chi_{1s}(\mathbf{r}_1)\chi_{1s}(\mathbf{r}_2)\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\alpha(\mathbf{s}_1)\beta(\mathbf{s}_2) + \alpha(\mathbf{s}_2)\beta(\mathbf{s}_1)\right)$$

gdzie $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, \mathbf{s}_i)$ oznacza wektor współrzędnych przestrzennych i spinowych i-tego elektronu (zwykle wystarczy zapisać indeks i).
Po wymnożeniu okazuje się, że otrzymamy tylko dwa różne iloczyny funkcji przestrzennej i spinowej: $\phi_{1s}^{\alpha}(i) = \chi_{1s}(\mathbf{r}_i)\alpha(\mathbf{s}_i)$ i $\phi_{1s}^{\beta}(i) = \chi_{1s}(\mathbf{r}_i)\beta(\mathbf{s}_i)$. Funkcję falową można zatem zapisać w postaci wyznacznikowej:

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{vmatrix}\phi_{1s}^{\alpha}(1) & \phi_{1s}^{\alpha}(2)\\ \phi_{1s}^{\beta}(1) & \phi_{1s}^{\beta}(2)\end{vmatrix}$$

5.234

5.3 Hamiltonian molekularny

W nierelatywistycznym przybliżeniu informacja o właściwościach kwantowo-mechanicznego układu w danym stanie stacjonarnym zawarta jest w rozwiązaniach niezależnego od czasu równania Schrödingera

$$H_m\Psi(r, \sigma; R) = \varepsilon\Psi(r, \sigma; R)$$

Dla wieloelektronowych układów molekularnych:

$$H_m = \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_{\alpha}\frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha}}_{T_n} \underbrace{-\frac{1}{2m_e}\sum_{i}\nabla_i^2}_{T_e} + \underbrace{\underbrace{\sum_{\alpha>\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{R_{\alpha\beta}}}_{V_{nn}} \underbrace{-\sum_{\alpha,i}\frac{Z_\alpha}{R_{\alpha i}}}_{V_{en}} + \underbrace{\sum_{i>j}\frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}}}_{V}$$

Ponieważ hamiltonian nie zależy od współrzędnych spinowych, rozwiązanie można zapisać w postaci iloczynowej:

$$\Psi(r, \sigma; R) = \psi(r; R)\zeta(\sigma)\,\text{gdzie}\,\zeta(\sigma) = \left(\langle\sigma_1|\langle\sigma_2|\ldots\langle\sigma_{N_e}|\right)|\zeta\rangle$$

5.235

5.4 Podział Borna–Oppenheimera

Z uwagi na dużą różnicę mas, elektronowe stopnie swobody odpowiadają w sposób natychmiastowy na zmiany w konfiguracji jąder atomowych. V_{en} jest zatem (zwykle) modyfikowany przez ruch jąder *adiabatycznie* i ruch ten (zwykle) nie prowadzi do zmiany stanów elektronowych.

$$H_e(R) = T_e + V_{en} + V_{ee}$$

W konsekwencji rozwiązania elektronowego równania Schrödingera, opisującego ruch elektronów w polu nieruchomych jąder atomowych, zależą (w dobrym przybliżeniu) parametrycznie od jądrowych stopni swobody.

$$H_e(R)\phi_a(r;R) = E_a(R)\phi_a(r;R)$$

Tak wyznaczone widmo adiabatycznych stanów elektronowych tworzy kompletny zbiór funkcji bazowych w elektronowej przestrzeni Hilberta, w których można rozwinąć molekularną funkcję falową

$$\psi(r;R) = \sum_a \chi_a(R)\phi_a(r;R)$$

5.236

Podstawiając współczynniki rozwinięcia do równania Schrödingera otrzymujemy:

$$\begin{aligned} H_m(R)\psi(r;R) &= (H_e(R) + T_n + V_{nn}) \sum_a \chi_a(R)\phi_a(r;R) \\ &= \sum_a [E_a(R) + V_{nn}]\chi_a(R)\phi_a(r;R) \\ &+ \sum_a T_n \chi_a(R)\phi_a(r;R) \\ &= \varepsilon \sum_a \chi_a(R)\phi_a(r;R) \end{aligned}$$

Mnożenie lewostronne przez $\phi_b^*(r;R)$ i całkowanie po współrzędnych elektronowych prowadzi do:

$$\begin{aligned} \int dr\, \phi_b^*(r;R) H_m \psi(r;R) =& [E_b(R) + V_{nn}]\chi_b(R) \\ &+ \sum_a \int dr\, \phi_b^*(r;R) T_n \phi_a(r;R)\chi_a(R) \\ &= \varepsilon \chi_b(R) \end{aligned}$$

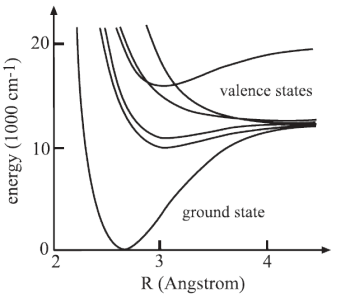
5.237

gdzie:

$$\begin{aligned} T_n\phi_a(r;R)\chi_a(R) = \sum_n \frac{1}{2M_n} \{ & \mathbf{P}_n^2 \phi_a(r;R)\chi_a(R) \\ & + 2[\mathbf{P}_n \phi_a(r;R)]\mathbf{P}_n \chi_a(R) \\ & + \phi_a(r;R)\mathbf{P}_n^2 \chi_a(R)\} \end{aligned}$$

Ostatni człon w powyższym równaniu to operator energii kinetycznej jąder T_n, a pozostałe wygodnie zebrać jest w formie tzw. operatora *nieadiabatyczności* sprzęgającego ruch elektronów i jąder atomowych

$$\begin{aligned} \Theta_{ab} = & \int dr\, \phi_a(r;R) T_n \phi_b(r;R) \\ & + \sum_n \frac{1}{M_n} \left[\int dr\, \phi_a(r;R) \mathbf{P}_n \phi_b(r;R) \right] \mathbf{P}_n \end{aligned}$$



Rysunek 3: Krzywe energii potencjalnej $U_a(R)$ dla różnych elektronowych stanów adiabatycznych $|\phi_a\rangle$ w funkcji długości wiązania R w dwuatomowej cząsteczce (stan podstawowy i stany związane I_2).

5.238

W konsekwencji otrzymujemy (wciąż dokładne) równanie na współczynniki $\chi_a(R)$:

$$\boxed{(T_n + E_a(R) + V_{nn} + \Theta_{aa} - \varepsilon)\chi_a(R) = -\sum_{b\neq a} \Theta_{ab}\chi_b(R)}$$

które można zinterpretować jako stacjonarne równanie Schrödingera dla ruchu jąder z $\chi_a(R)$ jako jądrową funkcją falową. Rozwiązanie tego równania prowadzi do następującego wyrażenia na molekularną funkcję falową:

$$\psi_M(r;R) = \sum_a \chi_{aM}(R)\phi_a(r;R)$$

gdzie oscylacyjna liczba kwantowa M nie jest przypisana żadnemu konkretnemu stanowi elektronowemu.

5.239

Wygodnie jest wprowadzić następujący efektywny potencjał dla ruchu jąder w danym stanie adiabatycznym $|\phi_a\rangle$

$$U_a(R) = E_a(R) + V_{nn} + \Theta_{aa}$$

który definiuje hiperpowierzchnię w przestrzeni współrzędnych jądrowych, tzw. *powierzchnię energii potencjalnej*

5.240

W praktyce często można zaniedbać sprzężenia nieadiabatyczne. Prowadzi to do następującego przybliżenia:

$$H_a(R)\chi_a(R) = (T_n + U_a(R))\chi_a(R) = \varepsilon\chi_a(R)$$

w którym jądra atomowe poruszają się w efektywnym potencjale $U_a(R)$ wynikającym z ich wzajemnych oddziaływań elektrostatycznych z innymi jądrami i gęstością elektronową.
Adiabatyczna postać funkcji falowej w tym przybliżeniu wydaje się niezmieniona:

$$\psi^{(adia)}_{aM}(r;R) = \sum_a \chi_{aM}(R)\phi_a(r;R)$$

jednak oscylacyjna liczba kwantowa M jest teraz przypisana konkretnemu stanowi elektronowemu.

Rozważając perturbacyjne rozwinięcie energii ε_{aM} względem operatora nieadiabatyczności Θ_{ab} jasnym jest, że kiedy dwie powierzchnie adiabatyczne zbliżają się do siebie, przybliżenie BO prowadzi do katastrofy. 5.241

$$\varepsilon^{(2)}_{aM} = \varepsilon^{(adia)}_{aM} + \sum_{bN} \frac{|\langle \chi_{aM}|\Theta_{ab}|\chi_{bN}\rangle|^2}{\varepsilon^{(adia)}_{aM} - \varepsilon^{(adia)}_{bN}}$$

Analiza powierzchni energii potencjalnej

Analiza powierzchnia energii potencjalnej pozwala wnioskować co do natury wiązania i dynamiki układów molekularnych. Korzystając z dwóch ważnych wielkości: *wektoru gradientu* i *macierzy stałych siłowych (Hessa)* można zlokalizować punkty krytyczne i określić ich charakter (lokalne minimum, punkt siodłowy etc.)

$$\nabla U_a(R) = \{\partial U_a(R)/\partial R_1, \ldots, \partial U_a(R)/\partial R_{3N_{nuc}}\}$$
$$\kappa^{(a)}_{mn} = \frac{\partial U_a(R)}{\partial R_m \partial R_n} \quad (m, n = 1, \ldots, 3N_{nuc})$$

Ogólna postać molekularnej funkcji falowej dana jest poprzez następujące rzutowanie na kompletną przestrzeń adiabatycznych stanów elektronowych: 5.242

$$\psi_{mol}(r; R) = \sum_a \chi_{aM}(R)\phi_a(r; R)$$

Reprezentacja molekularnego hamiltonianu w tej bazie to:

$$H_{mol} = \sum_{a,b} \left(\delta_{ab} H_a(R) + (1 - \delta_{ab})\Theta_{ab}\right) |\phi_a\rangle\langle\phi_b|$$

gdzie $H_a(R)$ i Θ_{ab} są operatorami względem współrzędnych jądrowych. 5.243

Jeśli rozwiniemy hamiltonian w bazie stanów adiabatycznych $|\psi_{aM}\rangle = |\phi_a\rangle|\chi_{aM}\rangle$ definiujących funkcję falową w przybliżeniu Borna–Oppenheimera:

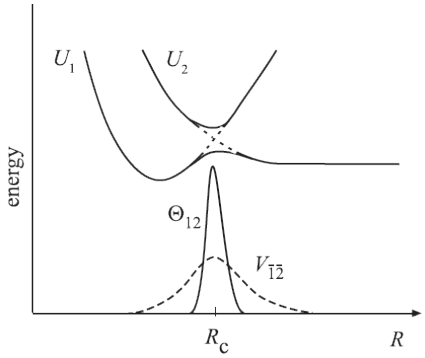
$$H_{mol} = \sum_{a,M} \varepsilon_{aM}|\psi_{aM}\rangle\langle\psi_{aN}| + \sum_{aM,bN} \Theta_{aM,bN}|\psi_{aM}\rangle\langle\psi_{bN}|$$

gdzie:

$$\Theta_{aM,bN} = \int dR\, \chi^*_{aM}(R) \left[\langle\phi_a|T_n|\phi_b\rangle - \sum_n \frac{1}{M_n}\langle\phi_a|\nabla_n|\phi_b\rangle\nabla_n\right] \chi_{bN}(R)$$

widzimy, że sprzężenie między stanami mediowane jest za pośrednictwem operatora pędu (tzw. *sprzężenie dynamiczne*) a jego obliczenia wymagają znajomości pierwszych i drugich pochodnych elektronowej funkcji falowej. 5.244

Sprzężenie dynamiczne jest zwykle mocno zlokalizowane we wsp. jądrowych i gwałtownie rosnące (wręcz osobliwe), co pokazuje, że charakter stanu elektronowego zmienia się gwałtownie w wąskim zakresie przestrzeni konfiguracyjnej. 5.245



Rysunek 4: Adiabatyczne (ciągłe) i diabatyczne (kreskowane) krzywe energii potencjalnej w funkcji wsp. jądrowej. Dla $R << R_c$ obie krzywe są dobrze rozdzielone; dolny i górny stan diabatyczny należą odpowiednio do walencyjnego i repulsywnego stanu elektronowego, podobnie jak potencjały adiabatyczne U_1 i U_2. Dla $R >> R_c$ charaktery obu powierzchni zamieniają się wzajemnie.

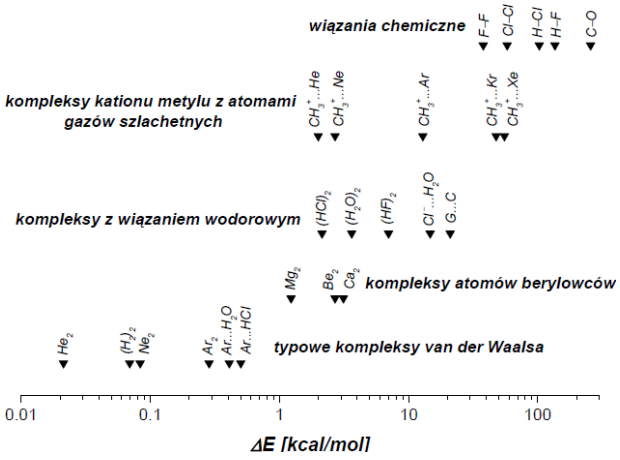
Przecięcia stożkowe

W wieloatomowych cząsteczkach warunki przecięcia $U_{\bar{b}}(R)$ i $V_{\bar{a}\bar{b}}(R) = 0$ mogą być jednocześnie spełnione nawet dla stanów o tej samej symetrii. Generalnie *dla N-wymiarowej powierzchni energii potencjalnej do przecięcia może dojść jedynie w* $N-2$ *wymiarach (lub* $N-1$ *jeśli* $V_{\bar{a}\bar{b}}(R) = 0$ *przez symetrię)*.

Przykładowo, na dwuwymiarowej powierzchni dwa stany elektronowe o tej samej symetrii mogą się przeciąć jedynie w jednym punkcie ($N-2=0$). Topologia powierzchni energii potencjalnej w otoczeniu tego punktu nazywana jest zwykle *przecięciem stożkowym* (dyskutowanym po raz pierwszy przez E. Tellera w 1937).

5.246

5.5 Oddziaływania międzycząsteczkowe



Wiązania kowalencyjne utrzymujące atomy w cząsteczce są stosunkowo silne, zapewniając jej stabilność termodynamiczną w zwykle bardzo dużym zakresie temperatur. Jednakże siły, z jakimi cząsteczki oddziałują pomiędzy sobą wydają się być zaniedbywalnie małe. Przykładowo entalpia tworzenia chlorowodoru wynosi 431 kJ/mol, podczas gdy entalpia sublimacji tylko 18 kJ/mol. Oddziaływania te, odpowiedzialne są jednak za wiele właściwości materii na poziomie makroskopowym, jak chociażby występowanie różnych jej stanów skupienia.

5.247

Energia oddziaływania
Energię oddziaływania pomiędzy cząsteczkami A i B można zdefiniować jako:

$$\Delta E\left(R,\xi,\Xi_A,\Xi_B\right)=E_{AB}\left(R,\xi,\Xi_A,\Xi_B\right)-E_A\left(\Xi_A\right)-E_B\left(\Xi_B\right)$$

gdzie R oznacza odległość międzycząsteczkową, Ξ współrzędne wewnętrzne oddziałujących podukładów, zaś ξ to zbiór kątów określających ich wzajemną orientację w przestrzeni. Mając na uwadze niewielką siłę oddziaływania można potraktować je jako nieznaczne zaburzenie stanu izolowanych podukładów. Energię oddziaływania wyliczyć można wtedy stosując rachunek zaburzeń zakładając, że znamy dokładne rozwiązania dla monomerów:

$$\Delta E=\langle\psi^0|\hat{V}\psi\rangle$$

gdzie funkcja zerowego rzędu Ψ^0 jest skonstruowana ze znanych rozwiązań dla monomerów, a $\hat{V}$ to operator zaburzenia (w tym wypadku oddziaływania), względem którego rozwinięta jest funkcja Ψ.

5.248

Polaryzacyjny rachunek zaburzeń
Kluczową rolę dla zrozumienia słabych oddziaływań międzycząsteczkowych odegrała opublikowana w 1930 roku teoria Londona. W zastosowanym przez niego rachunku zaburzeń równanie Schrödingera dla oddziałującego układu dwóch cząstek A i B zapisać można następująco:

$$\left(\hat{H}^0+\lambda\hat{V}\right)\psi_{AB}=E_{AB}\psi_{AB}$$

gdzie jako niezaburzony Hamiltonian przyjmuje się sumę operatorów energii izolowanych cząsteczek $\hat{H}^0=\hat{H}_A+\hat{H}_B$ a funkcję falową zerowego-rzędu zakłada się w postaci iloczynowej:

$$\psi^0=\psi_A\psi_B$$

Zakładając tzw. pośrednią normalizację $\langle\psi_{AB}|\psi^0\rangle=1$ wyrażenie na energię oddziaływania zapisać można w postaci równania Blocha

$$\Delta E=\langle\psi^0|\lambda\hat{V}\psi_{AB}\rangle$$

5.249

Składowa elektrostatyczna energii oddziaływania
W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń uzyskujemy energię elektrostatycznych oddziaływań niezaburzonych podukładów:

$$E^{(1)}_{pol}=\langle\psi_A\psi_B|\hat{V}\psi_A\psi_B\rangle=E^{(1)}_{el}$$

Stosując rozwinięcie multipolowe operatora oddziaływania:

$$\hat{V}=\frac{q_Aq_B}{R}-\frac{q_A\mu_{Bz}-q_B\mu^2_{Az}}{R^2}+\frac{\mu_{Ax}\mu_{Bx}+\mu_{Ay}\mu_{By}-2\mu_{Az}\mu_{Bz}}{R^3}+\ldots$$

otrzymujemy wiodące człony oddziaływania punktowych momentów multipolowych:

$$E_{el}^{(1)} = \frac{q_A q_B}{R} + \frac{q_B \mu_{Az} - q_A \mu_{Bz}^2}{R^2} + \frac{\mu_{Ax}\mu_{Bx} + \mu_{Ay}\mu_{By} - 2\mu_{Az}\mu_{Bz}}{R^3} + \dots$$

gdzie dla cząsteczki A q_A to jej ładunek, zaś μ_{Az} to wartość spodziewana momentu dipolowego wzdłuż osi z, wspólnej dla obu podukładów. 5.250

$$V_{el} = \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \mathrm{d}\mathbf{r}_1 \mathrm{d}\mathbf{r}_2$$

5.251

$$V_{el} \approx T q^A q^B + T_\alpha \left(q^A \mu_\alpha^B - \mu_\alpha^A q^B\right) + T_{\alpha\beta}\left(q^A \Theta_{\alpha\beta}^B + \Theta_{\alpha\beta}^A q^B - \mu_\alpha^A \mu_\alpha^B\right) + T_{\alpha\beta\gamma}\left(q^A \Omega_{\alpha\beta\gamma}^B - \Omega_{\alpha\beta\gamma}^A q^B - \mu_\alpha^A \Theta_{\beta\gamma}^B + \Theta_{\beta\gamma}^A \mu_\alpha^B\right) + \dots$$

gdzie:

$$\begin{aligned}
q = \mathbf{M}^{(0)} &\quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
\mu_\alpha = \mathbf{M}^{(1)} &\quad \int \rho(\mathbf{r}) \alpha d\mathbf{r} \qquad (\alpha = x, y, z) \\
\Theta_{\alpha\beta} = \mathbf{M}^{(2)} &\quad \int \rho(\mathbf{r}) \alpha\beta d\mathbf{r} \qquad (\alpha, \beta = x, y, z) \\
\Omega_{\alpha\beta\gamma} = \mathbf{M}^{(3)} &\quad \int \rho(\mathbf{r}) \alpha\beta\gamma d\mathbf{r} \qquad (\alpha, \beta, \gamma = x, y, z) \\
&\dots
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{T} &= \frac{1}{R} \\
\hat{T}_{\alpha\beta\cdots\omega} &= \nabla_\alpha \nabla_\beta \cdots \nabla_\omega \left(\frac{1}{R}\right)
\end{aligned}$$

5.252

Zgodnie z rozkładem Boltzmanna prawdopodobieństwo danej orientacji ω jest proporcjonalne do $\exp(-\beta E(\omega))$, gdzie $\beta = (kT)^{-1}$. Średnia wartość oddziaływania elektrostatycznego (rozwijając czynnik eksponencjalny w szereg) będzie dana przez:

$$\begin{aligned}
\langle E_{el} \rangle =& \frac{\int E(\omega)\left[1 - \beta E(\omega) + \dots\right] d\omega}{\int \left[1 - \beta E(\omega) + \dots\right] d\omega} \\
=& \frac{q_a q_b}{R} - \frac{1}{3kT}\frac{q_a^2 \mu_b^2 + q_b^2 \mu_a^2}{R^4} - \frac{2}{3kT}\frac{\mu_a^2 \mu_b^2}{R^6} + \dots
\end{aligned}$$

5.253

Składowa indukcyjna i dyspersyjna energii oddziaływania
Poprawkę do energii drugiego rzędu uwzględniającą efekty indukcyjne i dyspersyjne zapisać można w postaci następującej sumy po stanach izolowanych podukładów oznaczonych indeksem m ($E_{X,0}$ to energia stanu podstawowego podukładu X):

$$E_{pol}^{(2)} = -\sum_{m \neq 0} \frac{|\langle \psi^0 | \hat{V} \psi_{AB,m} \rangle|^2}{E_m - E_0} = E_{ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)}$$

Stosując rozwinięcie multipolowe operatora oddziaływania otrzymujemy wiodące człony oddziaływania punktowych momentów multipolowych: trwałych i indukowanych (oznaczonych tyldą) w przypadku oddziaływań indukcyjnych oraz pomiędzy indukowanymi w skutek fluktuacji gęstości elektronowej momentami w przypadku oddziaływań dyspersyjnych:

$$E_{ind}^{(2)} = -\sum_{m_2 \neq 0} \frac{|-(q_A \tilde{\mu}_{Bz}) R^{-2} + (\mu_{Ax}\tilde{\mu}_{Bx} + \mu_{Ay}\tilde{\mu}_{By} - 2\mu_{Az}\tilde{\mu}_{Bz}) R^{-3} + \ldots|^2}{E_{B,m_2} - E_{B,0}}$$

$$E_{disp}^{(2)} = -\sum_{\substack{m_1 \neq 0 \\ m_2 \neq 0}} \frac{|(\tilde{\mu}_{Ax}\tilde{\mu}_{Bx} + \tilde{\mu}_{Ay}\tilde{\mu}_{By} - 2\tilde{\mu}_{Az}\tilde{\mu}_{Bz}) R^{-3} + \ldots|^2}{(E_{A,m_1} + E_{B,m_2}) - (E_{A,0} + E_{B,0})}$$

5.254

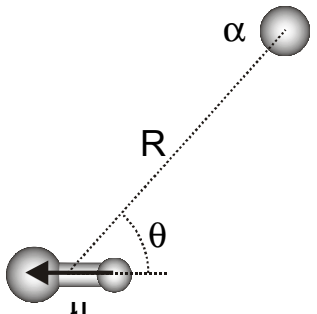
Oddziaływania indukcyjne Rozkład gęstości ładunku cząsteczki umieszczonej w zewnętrznym polu elektrycznym F ulega zmianie. Dla jednorodnego pola wyindukowany moment dipolowy zapisać można w postaci następującego rozwinięcia:

$$\tilde{\mu} = \alpha_{\alpha\beta} F_\beta + \frac{1}{2}\beta_{\alpha\beta\gamma} F_\beta F_\gamma + \frac{1}{6}\gamma_{\alpha\beta\gamma\delta} F_\beta F_\gamma F_\delta + \ldots$$

5.255

Rozważmy oddziaływanie dalekozasięgowe polarnej cząsteczki (np. HF) z atomem gazu szlachetnego (np. He). Dla dużych R, zakładając liniową odpowiedź i z uwagi na izotropowość atomu He:

$$\tilde{\mu} = \alpha F$$



a energia oddziaływania:

$$E_{ind} = -\int_0^F \tilde{\mu}\, dF = -\int_0^F \alpha F\, dF = -\frac{1}{2}\alpha F^2$$

5.256

Dla rozważanego przypadku wartość pola elektrycznego generowanego przez moment dipolowy μ wynosi:

$$F(R,\theta) = \frac{\sqrt{1+3\cos^2\theta}}{4\pi\epsilon_0}\frac{\mu}{R^3}$$

Stąd wartość energii oddziaływania dipol-dipol indukowany dla wybranej orientacji wyniesie:

$$E_{ind} = -\frac{1+3\cos^2\theta}{2\,(4\pi\epsilon_0)^2}\frac{\alpha\mu^2}{R^6}$$

A uśredniona orientacyjnie:

$$\langle E_{ind}\rangle = -\frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2}\frac{\alpha\mu^2}{R^6}$$

5.257

Oddziaływania dyspersyjne Rozważmy oddziaływanie dwóch inertnych atomów A i B. Każdy z nich reprezentowany jest jako elektron o masie m związany przez potencjał harmoniczny o stałej siłowej k:

$$H_A = \frac{p_A^2}{2m} + \frac{1}{2}kx_A^2.$$

Oscylacje gęstości elektronowej prowadzić będą do wytworzenia wypadkowych momentów dipolowych na osi wiązania, które zaczną ze sobą oddziaływać:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\left(p_A^2 + p_B^2\right) + \frac{1}{2}k\left(x_A^2 + X_B^2 + 2cx_Ax_B\right)$$

gdzie c jest stałą sprzęgającą proporcjonalną do R^{-3}.

5.258

Hamiltonian można również rozseparować na dwa rozprzężone oscylatory odpowiadające drganiom normalnym $x_A \pm x_B$:

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \frac{1}{4m}\left(p_A + p_B\right)^2 + \frac{1}{4}k\left(1+c\right)\left(x_A + x_B\right)^2 + \\ &= \frac{1}{4m}\left(p_A - p_B\right)^2 + \frac{1}{4}k\left(1-c\right)\left(x_A - x_B\right)^2\end{aligned}$$

o częstościach $\omega_\pm = \omega_0\sqrt{1 \pm c}$, gdzie $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ jest częstością izolowanych atomów. Energia drgań zerowych wyniesie:

$$\frac{1}{2}\hbar\left(\omega_+ + \omega_-\right)$$

5.259

Energia drgań zerowych wyniesie:

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}\hbar\left(\omega_+ + \omega_-\right) &= \frac{1}{2}\hbar\omega_0\left(\sqrt{1+c} + \sqrt{1-c}\right) \\ &= \frac{1}{2}\hbar\omega_0\left(2 - \frac{1}{4}c^2 - \frac{5}{64}c^4 - \ldots\right)\end{aligned}$$

A obniżenie energii względem energii drgań zerowych rozseparowanych atomów ($\hbar\omega_0$) wyniesie:

$$E_{disp} = -\hbar\omega_0\left(\frac{1}{8}c^2 + \frac{5}{128}c^4 + \ldots\right)$$

5.260

Iloczynowa funkcja ψ^0 nie jest antysymetryczna względem wymiany elektronów pomiędzy podukładami. Jej antysymetryzacja jest trywialna jednak funkcja $\hat{\mathcal{A}}\psi_A\psi_B$ nie jest funkcją własną $\hat{H}^0$. W celu rozwiązania tego problemu zaproponowano dwa alternatywne podejścia. Jedno polegające na innej konstrukcji operatora H^0 tak, aby funkcja $\hat{\mathcal{A}}\psi_A\psi_B$ była jego funkcją własną, oraz drugie wymagające innej konstrukcji samego rachunku zaburzeń określane jako adaptacja symetrii.

Składowa wymienna energii oddziaływania
Każdej z poprawek do energii w polaryzacyjnym rachunku zaburzeń odpowiadać będzie poprawka wymienna wynikająca z poprawnego uwzględnienia symetrii permutacyjnej.

$$E^{(n)} = E^{(n)}_{pol} + E^{(n)}_{exch}$$

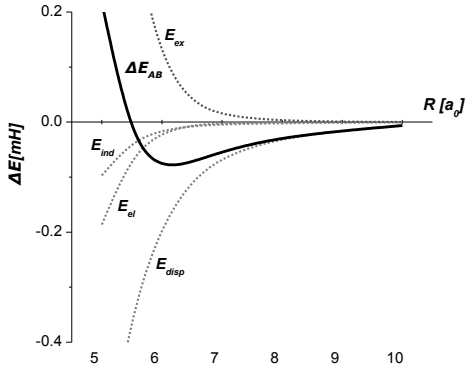
W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń otrzymujemy odpychanie wymienne, wynikające ze zmniejszenia gęstości elektronowej w obszarze nakładających się funkcji falowych podukładów zgodnie z zasadą wykluczenia Pauliego i zmniejszonym ekranowaniem ładunków jąder atomowych:

$$E_{exch}^{(1)} = \langle \psi_A \psi_B | (\hat{V} - E_{el}^{(1)}) \hat{\mathcal{A}} \psi_A \psi_B \rangle$$

5.261

Oddziaływania międzycząsteczkowe mają zatem cztery podstawowe składowe:

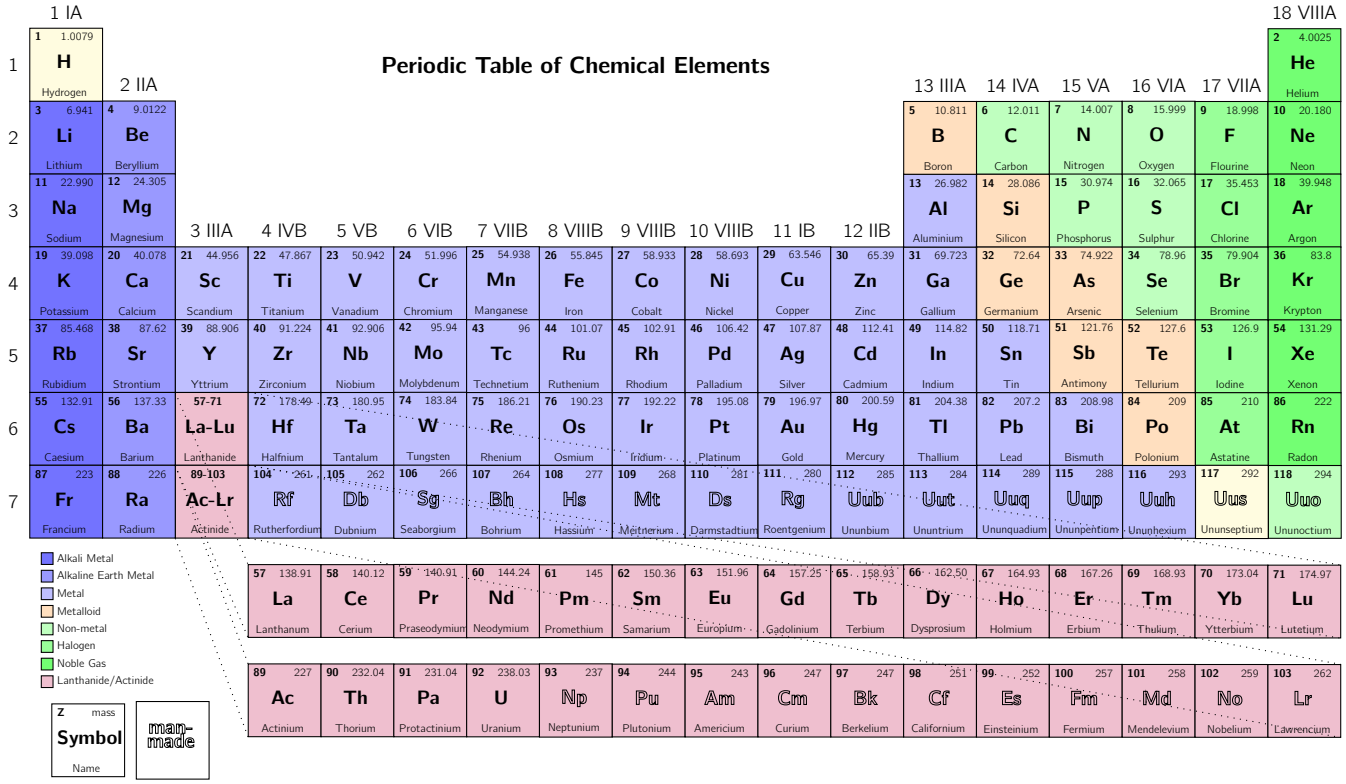
- elektrostatyczne przyciąganie lub odpychanie;
- indukcyjne przyciąganie;
- dyspersyjne przyciąganie oraz
- odpychanie wymienne.



5.262

Rozdział 5
Uzupełnienia

6.1 Układ okresowy



6.2 Wybrane stałe fizyczne

Name	**Symbol**	**Value**	**Unit**
Number π	π	3.14159265358979323846	
Number e	e	2.71828182845904523536	
Elementary charge	e	$1.60217733 \cdot 10^{-19}$	C
Gravitational constant	G, κ	$6.67259 \cdot 10^{-11}$	$m^3kg^{-1}s^{-2}$
Fine-structure constant	$\alpha = e^2/2hc\varepsilon_0$	$\approx 1/137$	
Speed of light in vacuum	c	$2.99792458 \cdot 10^{8}$	m/s (def)
Permittivity of the vacuum	ε_0	$8.854187 \cdot 10^{-12}$	F/m
Permeability of the vacuum	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7}$	H/m
$(4\pi\varepsilon_0)^{-1}$		$8.9876 \cdot 10^{9}$	Nm^2C^{-2}
Planck's constant	h	$6.6260755 \cdot 10^{-34}$	Js
Dirac's constant	$\hbar = h/2\pi$	$1.0545727 \cdot 10^{-34}$	Js
Bohr magneton	$\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9.2741 \cdot 10^{-24}$	Am^2
Bohr radius	a_0	0.52918	Å
Rydberg's constant	Ry	13.595	eV
Electron Compton wavelength	$\lambda_{Ce} = h/m_e c$	$2.2463 \cdot 10^{-12}$	m
Proton Compton wavelength	$\lambda_{Cp} = h/m_p c$	$1.3214 \cdot 10^{-15}$	m
Reduced mass of the H-atom	μ_H	$9.1045755 \cdot 10^{-31}$	kg
Stefan-Boltzmann's constant	σ	$5.67032 \cdot 10^{-8}$	$Wm^{-2}K^{-4}$
Wien's constant	k_W	$2.8978 \cdot 10^{-3}$	mK
Molar gas constant	R	8.31441	$J{\cdot}mol^{-1}{\cdot}K^{-1}$
Avogadro's constant	N_A	$6.0221367 \cdot 10^{23}$	mol^{-1}
Boltzmann's constant	$k = R/N_A$	$1.380658 \cdot 10^{-23}$	J/K
Electron mass	m_e	$9.1093897 \cdot 10^{-31}$	kg
Proton mass	m_p	$1.6726231 \cdot 10^{-27}$	kg
Neutron mass	m_n	$1.674954 \cdot 10^{-27}$	kg
Elementary mass unit	$m_u = \frac{1}{12}m(^{12}_{6}C)$	$1.6605656 \cdot 10^{-27}$	kg
Nuclear magneton	μ_N	$5.0508 \cdot 10^{-27}$	J/T