Primjene kvantne mehanike

Slobodna čestica

Za slobodnu česticu je $V(\vec{r}) = 0$, te je vremenski neovisna Schrödingerova jednadžba

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})}$$

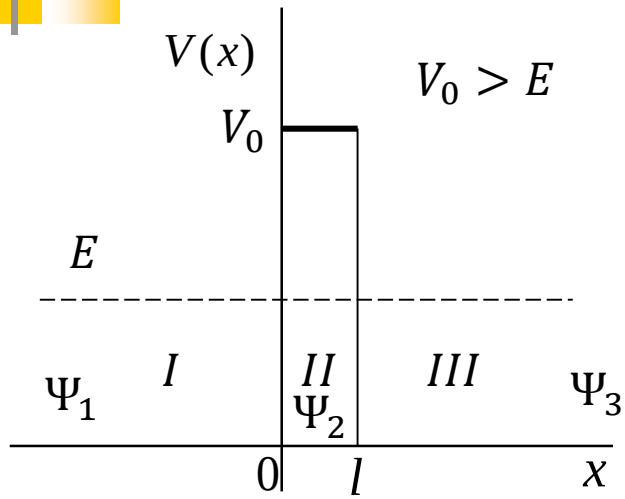
Rješenje je $\Psi(\vec{r}) = Ce^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

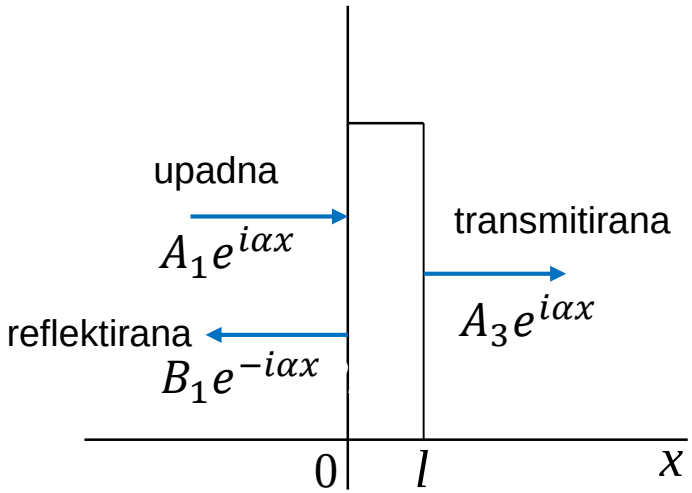
Za vremenski ovisnu Schrödingerovu jednadžbu rješenje je

$$\Psi(\vec{r}, t) = Ce^{i(\pm\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)}$$

uz uvjet da čestica zadovoljava Einsteinovu relaciju $E = \hbar\omega$.

Prolaz čestice kroz potencijalnu barijeru - tunel efekt





$$I, III \qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi \quad \rightarrow \quad \Psi_1(x) = A_1 e^{i\alpha x} + B_1 e^{-i\alpha x}$$

$$\Psi_3(x) = A_3 e^{i\alpha x}, \qquad \alpha = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}$$

$$II \qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + V_0\Psi = E\Psi \quad \rightarrow \quad \Psi_2(x) = A_2 e^{\beta x} + B_2 e^{-\beta x}, \beta = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)}$$

Iz uvjeta neprekidnosti valne funkcije i njene prve derivacije slijede koeficijenti

$$\Psi_1(0) = \Psi_2(0), \qquad \Psi_2(l) = \Psi_3(l)$$

$$\frac{d\Psi_1(0)}{dx} = \frac{d\Psi_2(0)}{dx}, \qquad \frac{d\Psi_2(l)}{dx} = \frac{d\Psi_3(l)}{dx}$$

$$A_1 + B_1 = A_2 + B_2$$

$$A_2 e^{\beta l} + B_2 e^{-\beta l} = A_3 e^{i\alpha l}$$

$$i\alpha A_1 - i\alpha B_1 = \beta A_2 - \beta B_2$$

$$\beta A_2 e^{\beta l} - \beta B_2 e^{-\beta l} = i\alpha A_3 e^{i\alpha l}$$

Primjene kvantne mehanike

Koeficijent refleksije $R = \frac{|B_1|^2}{|A_1|^2}$

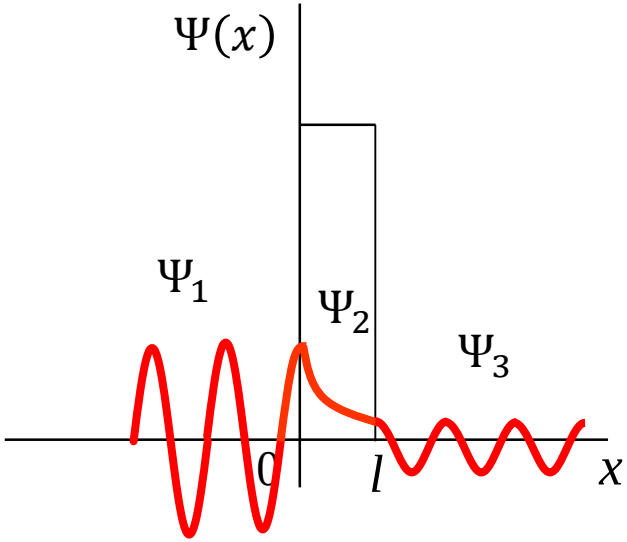
$$R + T = 1$$

Koeficijent transmisije $T = \frac{|A_3|^2}{|A_1|^2}$

$$\frac{A_3}{A_1} = \frac{2ne^{-i\alpha l}}{2nch\beta l - i(1-n^2)sh\beta l}, \qquad n = \frac{\beta}{\alpha} = \sqrt{\frac{V_0 - E}{E}}$$

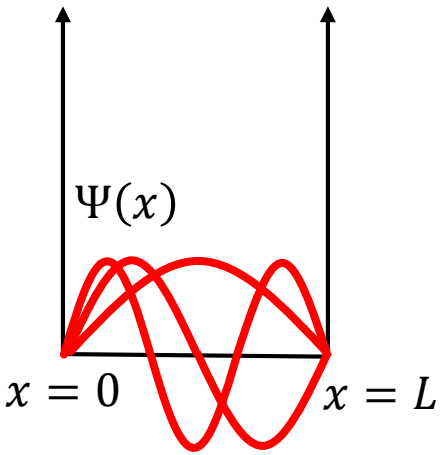
$$\frac{A_3}{A_1} \approx \frac{4ne^{-i\alpha l}}{[2n - i(1-n^2)]e^{\beta l}}, \qquad \beta l \gg 1$$

$$T \approx \frac{16n^2}{(n^2+1)^2} e^{-2\beta l} = \frac{16n^2}{(n^2+1)^2} e^{-\frac{2}{\hbar}\sqrt{2m(V_0-E)}l}$$



Čestica veće mase teže prolazi kroz barijeru.
Prolaženje je teže što je barijera šira i razlika $V_0 - E$ veća.

Čestica u jednodimenzionalnoj pravokutnoj potencijalnoj jami

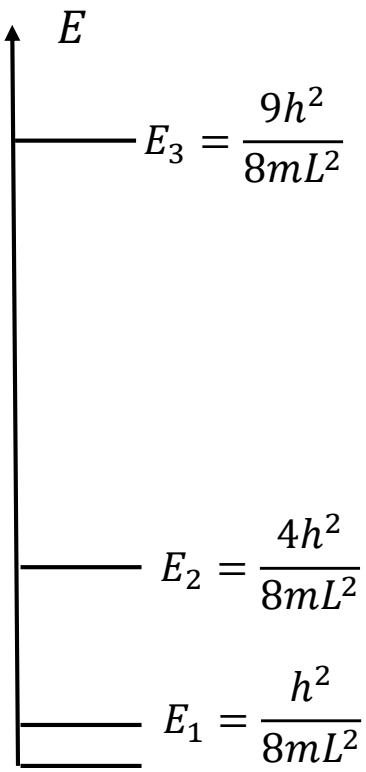


$$0 < x < L\,, \quad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi \quad \rightarrow \quad \Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$\Psi(0) = 0\,, \Psi(x) = C\sin kx\,, C = 2iA$$

$$\Psi(L) = 0 \quad \rightarrow \quad k = \frac{n\pi}{L}\,, \qquad n = 1,2,3,\ldots \text{ kvantni broj}$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$ diskretan spektar energija



Čestica u kutiji

$$V = \begin{cases} 0, 0 < x < L, 0 < y < L, 0 < z < L \\ \infty, \text{u preostalom dijelu prostora} \end{cases}$$

Za slobodnu česticu unutar kutije vremenski neovisna Schrödingerova jednadžba je

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

Izvan kutije $\Psi = 0$. Zbog neprekidnosti valne funkcije $\Psi = 0$ na površini kutije.

Jednadžbu rješavamo metodom separacije funkcija. Pretpostavimo rješenje

$$\Psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z)$$

Uvrštavanjem u Schrödingerovu jednadžbu dobijamo

$$-\frac{\hbar^2}{2m}(X''YZ + XY''Z + XYZ'') = EXYZ / : XYZ$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{X''}{X}+\frac{Y''}{Y}+\frac{Z''}{Z}\right)=E$$

Kako je svaki od članova u zagradi samo funkcija jedne varijable mora vrijediti

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{X''}{X}=E+\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{Y''}{Y}+\frac{Z''}{Z}\right)=\frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}\ ,k_x=konst.$$

Stoga je $X''=-k_x^2X,\qquad X(x)=C_xe^{ik_xx}+D_xe^{-ik_xx}$

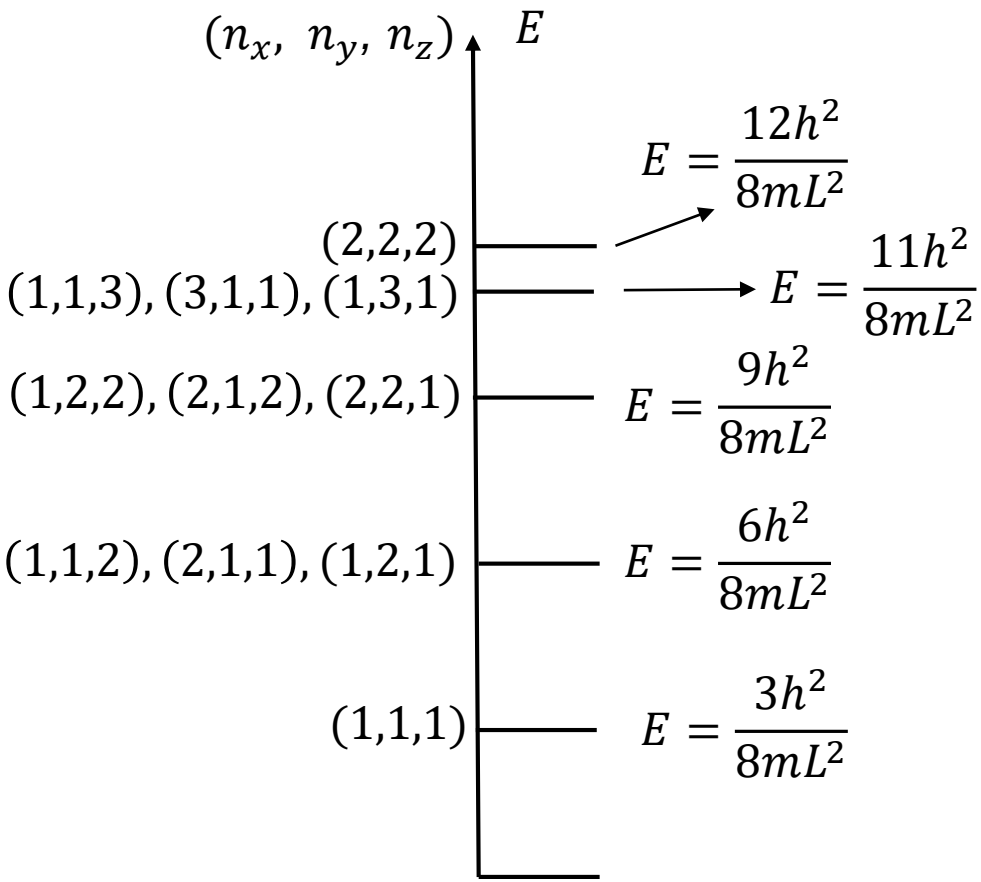
$$\Psi(x=0,y,z)=\Psi(x=L,y,z)=0\rightarrow\ X(x)=2iC_x\sin k_xx\ ,\quad k_x=n_x\frac{\pi}{L}\ ,n_x=1,2,3,\ldots$$

Analogno, $Y(y)=2iC_y\sin k_yy\ ,\qquad k_y=n_y\dfrac{\pi}{L}\ ,n_y=1,2,3,\ldots$

$$Z(z)=2iC_z\sin k_zz\ ,\qquad k_z=n_z\frac{\pi}{L}\ ,n_z=1,2,3,\ldots$$

Konačno, $\Psi\ (x,y,z)=C\sin k_xx\sin k_yy\sin k_zz\ ,\qquad E=\dfrac{h^2}{8mL^2}\left(n_x^2+n_y^2+n_z^2\right)$

Degeneracija energijskih nivoa



Harmonički oscilator

potencijalna energija $V = \frac{1}{2}kx^2, \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}},$ k - konstanta opruge

$$V = \frac{m\omega^2 x^2}{2}$$

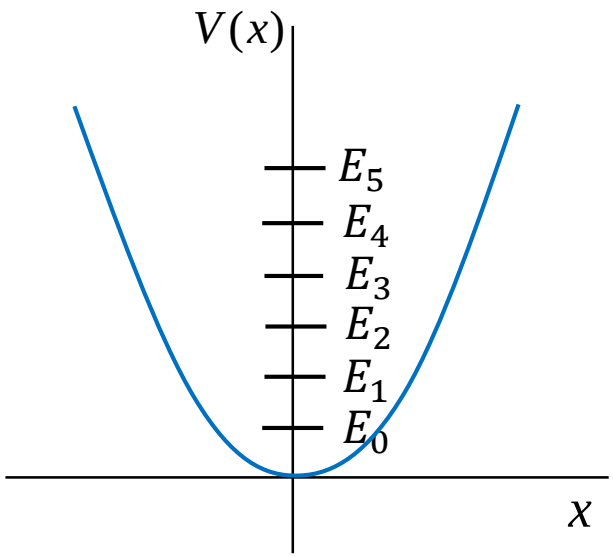
x - pomak iz ravnotežnog položaja

Vremenski neovisna Schrödingerova jednadžba kvantnomehaničkog harmoničkog oscilatora

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}\Psi = E\Psi$$

Energije $E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega, \qquad n = 0,1,2,3, \ldots$

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$



Energijski nivoi su ekvidistantni.

Razlika između dva susjedna nivoa je $\hbar\omega$.

Moment količine gibanja. Rotator

- Vremenski neovisna Schrödingerova jednadžba može se zapisati u obliku

$$\hat{E}\Psi = E\Psi,$$

$\hat{E}$ - operator energije
E - vlastita vrijednost operatora energije
Ψ - vlastita funkcija operatora energije

$$\hat{E} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})$$

- Općenito, ako je klasična veličina q predstavljena kvantno-mehaničkim operatorom $\hat{Q}$, tada veličina q može poprimiti one vrijednosti za koje jednadžba

$$\hat{Q}\Psi = q\Psi$$

ima rješenja. Te se veličine

$$q_1, q_2, \ldots$$

nazivaju ***vlastite vrijednosti operatora*** $\hat{Q}$

Primjene kvantne mehanike

- Problem nalaženja spektra vrijednosti q naziva se ***problem vlastitih vrijednosti***
- Valna funkcija Ψ_i koja odgovara vlastitoj vrijednosti q_i naziva se ***vlastita valna funkcija***
- Problem vlastitih vrijednosti iznosa momenta količine gibanja

$$\hat{L}^2\Psi = L^2\Psi,$$

- $\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$ - operator iznosa količine gibanja i njegove projekcije $\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z$
- Vlastite vrijednosti iznosa momenta količine gibanja $L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0,1,2,3,\ldots$
- Kvantni broj l naziva se *orbitalni kvantni broj*

Primjene kvantne mehanike

- Operator projekcije momenta količine gibanja na z-os $\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \varphi}$

  φ- polarni kut oko z osi

- Problem vlastitih vrijednosti projekcije momenta količine gibanja na z-os

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial \varphi} = L_z \Psi$$

- Rješenje ove jednadžbe ima oblik

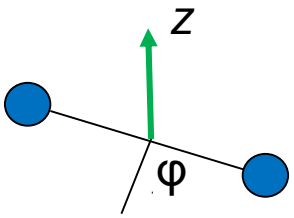
$$\Psi = Ce^{i\frac{L_z}{\hbar}\varphi}$$

- Periodični rubni uvjeti $\Psi(\varphi) = \Psi(\varphi + 2\pi)$

  kvantiziraju vrijednost $L_z = m\hbar, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm l$

- Kvantni broj m naziva se *magnetski kvantni broj*

Primjene kvantne mehanike



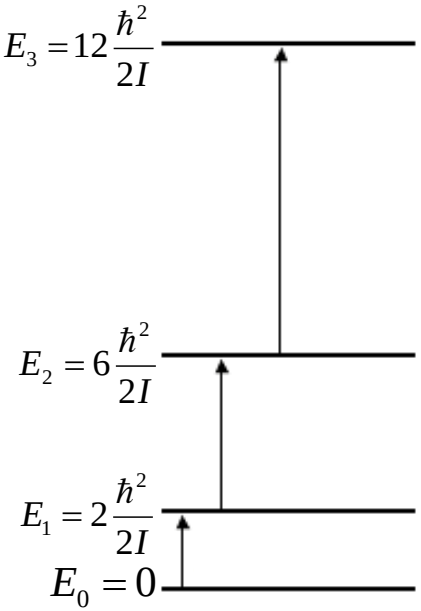
- Dvije čestice koje su udaljene za stalnu vrijednost u prostoru nazivaju se ***rotator***
- Model rotatora može se koristiti u kvantnoj mehanici da bi se odredila rotacijska energija dvoatomne molekule
- Prema klasičnoj mehanici energija rotatora je

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

gdje je L iznos momenta količine gibanja, a I moment inercije oko osi vrtnje.

- Prema kvantnoj mehanici dozvoljene energije rotatora su

$$E_l = \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1)$$



Kvantnomehaničko tumačenje ovisnosti toplinskog kapaciteta o temperaturi

- Prema kvantnoj teoriji, translacijski stupnjevi slobode doprinose toplinskom kapacitetu kad veličina kT bude reda veličine razlike energija prvog pobuđenog stanja i osnovnog stanja

$$\Delta E^T = E_{112} - E_{111} = \frac{3}{2}\frac{\pi^2\hbar^2}{mL^2}$$

- Analogno, za rotacijske i vibracijske stupnjeve slobode dobije se

$$\Delta E^R = E_1 - E_0 = \frac{\hbar^2}{I},$$

$$\Delta E^H = E_1 - E_0 = \hbar\omega$$

- Promotrimo li gibanje molekule vodika u kocki volumena $1cm^3$ te uzmemo li eksperimentalno određene vrijednosti momenta tromosti I i kružne frekvencije ω, granične temperature postaju

$$T_T = \frac{\Delta E^T}{k} \approx 10^{-13}K, \quad T_R = \frac{\Delta E^R}{k} \approx 10^2 K, \quad T_H = \frac{\Delta E^H}{k} \approx 6\cdot 10^3 K$$

Primjene kvantne mehanike

- Dvoatomna molekula ima toplinski kapacitet pri konstantnom volumenu

$$C_V = \frac{3}{2}R + R + R = \frac{7}{2}R$$

gdje je R univerzalna plinska konstanta

  - R = 8.31 J / mol K

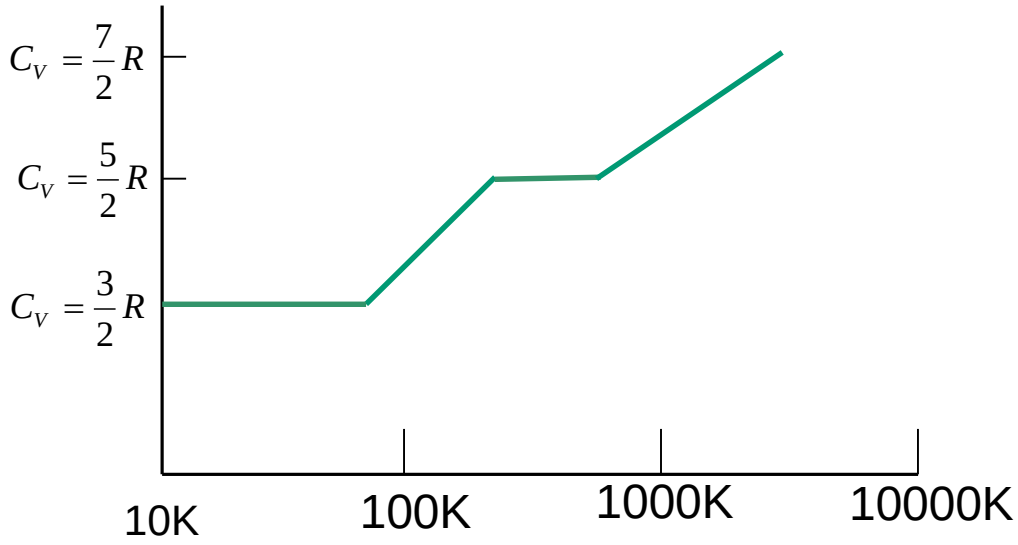
- Svaki translacijski (3) i rotacijski (2) stupanj slobode doprinose R/2, a vibracijski (1) R

- U području sobnih temperatura kod dvoatomnih plinova uključeni su samo translacijski i rotacijski stupnjevi slobode pa je

$$C_V = \frac{5}{2}R$$

Primjene kvantne mehanike

- Toplinski kapacitet vodika



Dodatni materijali

https://phet.colorado.edu/en/simulation/legacy/quantum-tunneling