VILNIAUS UNIVERSITETAS

Kęstutis Aidas

Kvantinės chemijos uždavinių rinkinys

VILNIUS 2020

KVANTINĖS CHEMIJOS UŽDAVINIŲ RINKINYS (2020)

Autorius: Kęstutis Aidas

Apsvarstė ir rekomendavo spausdinti Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto Cheminės fizikos institutas (2020-02-26, protokolo nr. XXX).

Recenzentas: doc. dr. Jevgenij Chmeliov

Rinko ir maketavo: K. Aidas

© Kęstutis Aidas, 2020

Turinys

Įžanginis žodis 4

Fizikinės konstantos 4

1. Senoji kvantinė teorija 5

2. Formalioji kvantinė mechanika 5

3. Paprastosios kvantinės sistemos 8

4. Judesio kiekio momento teorijos pagrindai 12

5. Dviatomės molekulės 12

6. Vandeniliškieji atomai 13

7. Daugiadalelių sistemų kvantinės mechanikos pagrindai 15

Priedas A. Vandeniliškųjų atomų radialiosios funkcijos 17

Priedas B. Sferinės funkcijos 18

Įžanginis žodis

Šis uždavinių rinkinys buvo sudarytas autoriui ruošiant ir vedant kvantinės chemijos kursą Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto pagrindinių studijų antrakursiams. Uždaviniai parinkti taip, kad glaudžiai iliustruotų paskaitose aptariamą medžiagą. Kadangi šio kurso metu studentai paprastai pirmą kartą stoja akistaton su kvantine mechanika, didesnioji dalis čia pateiktų užduočių yra skirta kvantinės mechanikos koncepcijoms įtvirtinti bei kvantinėje mechanikoje ir kvantinėje chemijoje svarbių praktinių matematinių manipuliacijų įgūdžiams formuoti, o likusi dalis,– kiek leidžia ribota kurso apimtis,– elementariems kvantinės mechanikos principų taikymams chemijoje aptarti. Uždavinyne pateiktų uždavinių kiekis yra šiek tiek didesnis nei įprastai spėjama išspręsti per 32 seminarams skirtas akademines valandas vieno semestro metu, todėl dalį uždavinių galima paskirti kaip indivudualias ir/ar papildomas užduotis studentams. Nors uždaviniai specifiškai parinkti chemijos bei biochemijos krypčių studentams, jie galėtų būti įdomūs ir gamtos mokslų bei technologinės krypties studentams, studijuojantiems kvantinės mechanikos pradmenis.

Autorius dėkoja uždavinyno recenzentui doc. dr. Jevgenij Chmeliov už išsakytas kritines pastabas bei pasiūlymus uždavinyną pagerinti.

Fizikinės konstantos

Šviesos greitis	$c = 299\,792\,458$ m/s
Elementarusis krūvis	$e = 1{,}602\,176 \times 10^{-19}$ C
Planko konstanta	$h = 6{,}626\,069 \times 10^{-34}$ J · s
	$\hbar = 1{,}054\,572 \times 10^{-34}$ J · s
Atominis masės vienetas	1 u $= 1{,}660\,539 \times 10^{-27}$ kg
Elektrono masė	$m_{\mathrm{e}} = 9{,}109\,38 \times 10^{-31}$ kg
Protono masė	$m_{\mathrm{p}} = 1{,}672\,62 \times 10^{-27}$ kg
Rydbergo konstanta	$R_\infty = 1{,}097\,373 \times 10^{5}$ cm^{-1}
Boro spindulys	$a_0 = 5{,}291\,772 \times 10^{-11}$ m
Bolcmano konstanta	$k_{\mathrm{B}} = 1{,}380\,650 \times 10^{-23}$ J/K

1. Senoji kvantinė teorija

1.1 Fotoefektas. Kalio raudonoji riba $\lambda_\mathrm{r} = 552$ nm. Apskaičiuokite:

a) kalio raudonosios ribos dažnį;

b) kalio elektronų išlaisvinimo darbą [J ir eV];

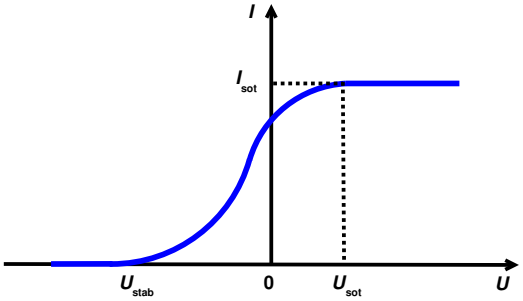
c) maksimalią fotoelektronų kinetinę energiją [eV], kuomet kalio katodas apšviečiamas monochromatine $\lambda = 300$ nm šviesa;

d) fotoelektronų stabdymo potencialą, kuomet kalio katodas apšviečiamas monochromatine $\lambda = 300$ nm šviesa.

1.2 Fotoefektas. Fotoelemento katodą apšvietus monochromatine pastovaus intensyvumo šviesa, buvo išmatuota fotoelemento voltamperinė charakteristika, parodyta žemiau. Šioje charakteristikoje U_stab yra vadinamoji fotosrovės stabdymo įtampa, o U_sot yra įtampos vertė, kuriai esant fotosrovė pasiekia soties vertę I_sot. Pavaizduokite ir aptarkite, kaip pasikeis šio fotoelemento voltamperinė charakteristika, jei

a) mažinsime monochromatinės šviesos intensyvumą, nekeisdami bangos ilgio;

b) didinsime monochromatinės šviesos bangos ilgį, nekeisdami jos intensyvumo.



1.3 Fotoefektas. Kai fotoelemento katodas apšviečiamas monochromatine $\nu = 1{,}0\times10^{15}$ Hz ir $\nu' = 1{,}4\times10^{15}$ Hz dažnio šviesa, fotosrovė nustoja tekėti, kai voltmetras rodo atitinkamai $U = -0{,}4$ V ir $U' = -2{,}0$ V įtampą. Rasti Planko konstantą.

1.4 Fotoefektas. Natrio elektronų išlaisvinimo darbas $A = 2{,}28$ eV. Kokio bangos ilgio fotonai išmuš fotoelektronus, kurių maksimali kinetinė energija $E_\mathrm{k}^\mathrm{max} = 1{,}0$ eV? Koks šviesos bangos ilgis atitiks natrio raudonąją ribą?

1.5 Fotoefektas. Rasti metalo elektronų išlaisvinimo darbą [eV], jei jo paviršių apšvietus 350 ir 540 nm bangos ilgio šviesa, maksimalus fotoelektronų greitis pasikeičia 2 kartus.

2. Formalioji kvantinė mechanika

2.1 Dalelės judėjimo apskritimu banginė funkcija yra $\psi(\varphi) = \mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}$, čia kampas φ kinta ribose $[0; 2\pi]$. a) Jeigu banginė funkcija nėra normuota, sunormuokite ją. b) Raskite dalelės buvimo srityje $[\pi/2; 3\pi/2]$ tikimybę.

2.2 Raskite funkcijos

$$\Psi(x,t) = A\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E}{\hbar}t-\frac{x^2}{2}}$$

normavimo daugiklį.

2.3 Nustatykite, ar pateiktos funkcijos tenkina bendruosius banginėms funkcijoms keliamus reikalavimus laikydami, kad laisvasis kintamasis x gali kisti ribose $(-\infty; +\infty)$:

a) $\psi = x$, kai $x \geq 0$, ir $\psi = 0$, kai $x < 0$;

b) $\psi = x^2$;

c) $\psi = \mathrm{e}^{-|x|}$;

d) $\psi = \mathrm{e}^{-x}$;

e) $\psi = \sin|x|$;

f) $\psi = \mathrm{e}^{-x^2}$;

g) $\psi = 1 - x^2$, kai $-1 \leq x \leq +1$, ir $\psi = 0$, kai $|x| > +1$.

2.4 Dalelės, kuri juda vienmatėje erdvėje, būsena aprašoma tokia bangine funkcija:

$$\Psi(r,t) = A\, r^k \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E}{\hbar}t - \alpha r},$$

čia A yra normavimo daugiklis, o k ir α – parametrai. Kokie galimi parametrų k ir α ženklai, kad ši funkcija tenkintų standartinius reikalavimus, jei $0 \leq r < +\infty$?

2.5 Laiko momentu $t=0$ dalelės būsena yra aprašoma bangine funkcija

$$\Psi(x,t=0) = \begin{cases} A\,\frac{x}{a}, & \text{kai} \quad 0 \leq x \leq a, \\ A\,\frac{b-x}{b-a}, & \text{kai} \quad a < x \leq b, \\ 0, & \text{kai} \quad x < 0, \;\; x > b. \end{cases}$$

Čia A yra normavimo konstanta, o a, b – pastovūs dydžiai. Užduotys:

a) Pavaizduokite banginės funkcijos pavidalą grafiškai.

b) Sunormuokite banginę funkciją, t.y. raskite normavimo konstantos išraišką konstantų a ir b atžvilgiu.

c) Nurodykite tašką, kuriame tikimybė rasti dalelę yra didžiausia.

d) Įvertinkite tikimybę, kad dalelė yra srityje $x \in [0; a]$.

2.6 Patikrinkite, ar pateikti operatoriai yra tiesiniai:

a) $\hat{A}\varphi = \lambda\varphi$, λ – konstanta,

b) $\hat{B}\varphi = \varphi^*$,

c) $\hat{C}\varphi = \varphi^2$,

d) $\hat{D}\varphi = \frac{\mathrm{d}\varphi}{\mathrm{d}x}$,

e) $\hat{E}\varphi = \frac{1}{\varphi}$.

2.7 Turime operatorių $\hat{A} = x + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$. Raskite operatoriaus $\hat{A}^2$ išraišką.

2.8 Turime operatorius $\hat{A} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ bei $\hat{B} = \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}$. Kurios iš pateiktų funkcijų yra tikrinės operatorių $\hat{A}$ ir $\hat{B}$ funkcijos:

a) e^{ax};

b) e^{ax^2};

c) $ax + b$;

d) x^2;

e) $x \cos x$;

f) $\sin x$?

2.9 Parodykite, kad galioja tokios komutatorių tapatybės:

a) $[\hat{A},\hat{B}] = -[\hat{B},\hat{A}]$;

b) $[\hat{A},k\hat{B}] = k[\hat{A},\hat{B}]$, čia k yra konstanta;

c) $[\hat{A},\hat{B} + \hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}] + [\hat{A},\hat{C}]$;

d) $[\hat{A}^2,\hat{B}] = \hat{A}[\hat{A},\hat{B}] + [\hat{A},\hat{B}]\hat{A}$.

2.10 Patikrinkite tokias komutatorių lygybes:

a) $[\hat{A}\hat{B},\hat{C}] = [\hat{A},\hat{C}]\hat{B} + \hat{A}[\hat{B},\hat{C}]$;

b) $[\hat{A},\hat{B}\hat{C}] = [\hat{A},\hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A},\hat{C}]$.

2.11 Įvertinkite tokius komutatorius:

a) $[x,y]$;

b) $[\frac{\partial}{\partial x},\frac{\partial}{\partial y}]$;

c) $[x^2,\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}]$;

d) $[\frac{1}{x},\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}]$.

2.12 Įvertinkite tokius komutatorius:

a) $[x,\hat{p}_x]$;

b) $[x^2,\hat{p}_x]$;

c) $[\frac{1}{x},\hat{p}_x^2]$;

d) $[x^2\frac{\partial^2}{\partial y^2},y\frac{\partial}{\partial x}]$.

2.13 Laikydami, kad vienmatės sistemos hamiltonianas yra $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$, įvertinkite komutatorius $[\hat{H},x]$ bei $[\hat{H},\hat{p}_x]$.

2.14 Sakykime, operatoriai $\hat{A}$ ir $\hat{B}$ yra ermitiniai. Įrodykite, kad operatorius $\hat{A} + \mathrm{i}\hat{B}$ nėra ermitinis.

2.15 Įrodykite, kad judesio kiekio operatorius $\hat{p}_x = -\mathrm{i}\hbar\frac{\partial}{\partial x}$ yra ermitinis.

2.16 Įrodykite, kad kinetinės energijos operatorius $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ yra ermitinis.

2.17 Vienmatė sistema yra stacionarioje būsenoje, apibūdinamoje bangine funkcija

$$\psi(x) = \frac{1}{3}\varphi_1(x) + \frac{\mathrm{i}}{3}\varphi_2(x) - \sqrt{\frac{7}{9}}\varphi_3(x).$$

Funkcijos φ_i, $i = 1,2,3$, yra operatoriaus $\hat{A}$ tikrinės funkcijos. a) Kokie galimi fizikinio dydžio A vienkartinio matavimo rezultatai? b) Kam lygi kiekvieno galimo matavimo rezultato tikimybė? c) Kam bus lygus fizikinio dydžio A matavimo vidurkis?

2.18 Dalelės judėjimas apribotas srityje $x \in [0;+\infty)$. Jos būsena aprašoma bangine funkcija $\psi(x) = \mathrm{e}^{-2x}$. Kam lygi tikimybė rasti dalelę srityje $x \in [1;+\infty)$? Kokia tikimiausia dalelės padėtis (koordinatė)? Kam lygus dalelės padėties (koordinatės) matavimo vidurkis?

2.19 Dalelės judėjimas apribotas vienmatės erdvės srityje $x \in [0; L]$. Jos būsena aprašoma bangine funkcija

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right).$$

Raskite operatorių $\hat{p}_x$ ir $\hat{p}_x^2$ vidutines vertes.

2.20 Viendalelė sistema apibūdinama bedimensiniu hamiltonianu

$$\hat{H} = -\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2} + x^2.$$

Čia x – bedimensinė koordinatė. a) Parodykite, kad funkcija $\psi(x) = Ax\mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2}}$ yra tikrinė hamiltoniano funkcija, ir nustatykite atitinkamą tikrinę vertę. b) Nustatykite funkcijos $\psi(x)$ normavimo daugiklį A. c) Raskite koordinatės matavimo vidurkį.

2.21 Parodykite, kad dalelei esant stacionarioje būsenoje, judesio kiekio vidurkis lygus nuliui, t.y. $\langle p_x \rangle = 0$. Spręsdami uždavinį, prisiminkite, kad judesio kiekio operatorių galima išreikšti komutatoriumi $\hat{p}_x = -\frac{\mathrm{i}m}{\hbar}[x, \hat{H}]$.

2.22 Apskaičiuokite laisvos dalelės tikimybės srautą, jei dalelė yra būsenoje

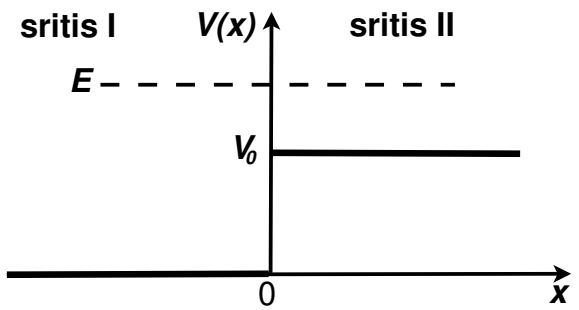
$$\Psi(x,t) = \left(A\mathrm{e}^{\mathrm{i}kx} + B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}kx}\right)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\frac{E}{\hbar}t}.$$

Čia A ir B yra Šriodingerio lygties integravimo konstantos, o $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$.

3. Paprastosios kvantinės sistemos

3.1 Nagrinėkime m masės dalelės vienmatį judėjimą išorinių jėgų lauke, kuriame jos potencinė energija kinta šuoliškai (žr. paveikslą žemiau):

$$V = \begin{cases} V_0, & \text{kai} \quad x \geq 0, \\ 0, & \text{kai} \quad x < 0. \end{cases}$$



Imkime atvejį, kuomet $E > V_0$ energijos dalelė krenta į pavaizduotą potencialinį barjerą, artėdama į jį iš $-\infty$, t.y. iš kairės. Sudalinkime visą erdvę į dvi sritis: sritį I, kurioje $x < 0$, ir sritį II, kurioje $x \geq 0$. Tokiu atveju dalelės judėjimą apibūdinančios Šriodingerio lygties bendrieji sprendiniai bus tokie:

$$\begin{aligned} &\text{srityje I:} \quad \psi_1(x) = A\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_1 x} + B\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_1 x}, \qquad k_1^2 = \tfrac{2mE}{\hbar^2}, \\ &\text{srityje II:} \quad \psi_2(x) = C\mathrm{e}^{\mathrm{i}k_2 x} + D\mathrm{e}^{-\mathrm{i}k_2 x}, \qquad k_2^2 = \tfrac{2m}{\hbar^2}(E - V_0). \end{aligned}$$

Šiose lygybėse koeficientai A, B, C ir D yra Šriodingerio lygties integravimo konstantos. Kadangi srityje II galimas tik dalelės judėjimas teigiama x ašies kryptimi, tai koeficientas $D = 0$. Užduotys:

a) Pritaikę banginėms funkcijoms keliamus standartinius reikalavimus

$$\psi_1(0) = \psi_2(0),$$
$$\psi_1'(0) = \psi_2'(0),$$

raskite dalelės atspindžio nuo barjero tikimybę R, apibrėžiamą kaip

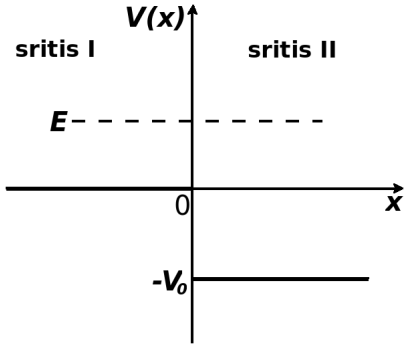
$$R = \frac{k_1}{k_1}\frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{|B|^2}{|A|^2}.$$

b) Parodykite, kad $R + T = 1$. Čia T yra barjero skaidrumo tikimybė

$$T = \frac{4\sqrt{E}\sqrt{E - V_0}}{(\sqrt{E} + \sqrt{E - V_0})^2}.$$

3.2 Nagrinėkime m masės dalelės vienmatį judėjimą išorinių jėgų lauke, kuriame jos potencinė energija šuoliškai krinta žemyn taške $x = 0$ (žr. paveikslą žemiau):

$$V = \begin{cases} -V_0, & \text{kai} \quad x \geq 0, \\ 0, & \text{kai} \quad x < 0. \end{cases}$$



Tegul dalelė, kurios kinetinė energija yra E, artėja link taško $x = 0$ teigiama x ašies kryptimi, t.y. iš kairės. Sudalinę visą erdvę į sritį I, kurioje $x < 0$, ir sritį II, kurioje $x \geq 0$, išspręskite dalelės judėjimą aprašančią Šriodingerio lygtį ir išveskite dalelės atspindžio nuo potencinės energijos šuolio taške $x = 0$ tikimybės išraišką. Įvertinkite dalelės atspindžio tikimybę, kai $E = \frac{V_0}{3}$.

3.3 Du variniai laidai yra izoliuoti vario oksido sluoksniu, kuris laisviesiems elektronams sukuria stačiakampio formos 10 eV aukščio potencialinį barjerą. Įvertinkite laisvųjų elektronų tuneliavimo pro vario oksido barjerą tikimybę, kai jų energija yra 7 eV, o vario oksido sluoksnio storis 5 nm. Kaip pasikeis elektronų tuneliavimo tikimybė, jei vario oksido sluoksnio storis sumažės iki 1 nm? Kam bus lygi ši tikimybė, jei elektronų energija padidės iki 9 eV (abiem atvejais, kai vario oksido sluoksnio storis yra 5 ir 1 nm)?

3.4 Dalelės judėjimą begalinio gylio ir a pločio vienmatėje stačiakampėje potencinėje duobėje aprašo banginė funkcija

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi n}{a} x\right).$$

Čia kvantinis skaičius $n = 1,2,3,\ldots$ Parodykite, kad dalelės padėties (koordinatės) vidurkis nepriklauso nuo kvantinio skaičiaus n ir lygus $\frac{a}{2}$.

3.5 Parodykite, kad dalelės judėjimą begalinio gylio vienmatėje a pločio potencinėje duobėje aprašančios banginės funkcijos

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi n}{a} x\right)$$

yra ortogonalios. Čia kvantinis skaičius $n = 1,2,3,\ldots$

3.6 Begalinio gylio vienmatėje a pločio potencinėje duobėje yra dvi nesąveikaujančios dalelės, kurių masių santykis $\frac{m_1}{m_2} = 9$. Nurodykite energijos lygmenis, vienodus abiems dalelėms.

3.7 Dalelės judėjimą begalinio gylio ir a pločio vienmatėje stačiakampėje potencinėje duobėje aprašo banginė funkcija

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi n}{a} x\right).$$

Čia kvantinis skaičius $n = 1,2,3,\ldots$ Raskite tikimybes, kad dalelė yra srityje a) $0 \leq x \leq \frac{a}{2}$ ir b) $0 \leq x \leq \frac{a}{4}$. Ar šios tikimybės priklauso nuo dalelės būsenos, t.y. nuo bangines funkcijas numeruojančio kvantinio skaičiaus n?

3.8 Nagrinėkime m masės dalelės judėjimą dvimatėje stačiakampėje begalinio gylio potencinėje duobėje, t.y. sistemoje, kurios potencinė energija tokia:

$$V = \begin{cases} 0, & \text{kai} \quad 0 \leq x \leq a, \quad 0 \leq y \leq b, \\ +\infty, & \text{kai} \quad x < 0, \quad x > a, \quad y < 0, \quad y > b. \end{cases}$$

Užrašykite šios sistemos stacionariąją Šriodingerio lygtį ir ją išsprendę kintamųjų atskyrimo metodu parodykite, kad dalelės judėjimą apibūdinanti banginė funkcija yra

$$\psi_{n_1,n_2}(x,y) = \frac{2}{\sqrt{ab}} \sin\left(\frac{\pi n_1}{a} x\right) \sin\left(\frac{\pi n_2}{b} y\right),$$

o dalelės energija

$$E_{n_1,n_2} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2}\right).$$

Čia kvantiniai skaičiai $n_1 = 1,2,3,\ldots$ ir $n_2 = 1,2,3,\ldots$ Laikykite, kad dalelės judėjimo vienmatėje stačiakampėje a pločio ir begalinio gylio potencinėje duobėje Šriodingerio lygties sprendiniai yra žinomi, t.y.

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{\pi n}{a} x\right)$$

ir

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2}.$$

3.9 Dalelė, kurios masė m, juda dvimatėje stačiakampėje kvadratinio pagrindo begalinio gylio potencinėje duobėje, t.y. sistemoje, kurios potencinė energija tokia:

$$V = \begin{cases} 0, & \text{kai} \quad 0 \leq x,y \leq a, \\ +\infty, & \text{kai} \quad x,y < 0, \quad x,y > a. \end{cases}$$

Galimos dalelės energijos yra

$$E_{n_1,n_2} = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n_1^2 + n_2^2\right).$$

Čia kvantiniai skaičiai $n_1 = 1,2,3,\ldots$ ir $n_2 = 1,2,3,\ldots$ Sudarykite galimų dalelės energijos lygmenų diagramą (arba lentelę), kuomet $n_1+n_2 \leq 7$, ir nurodykite kiekvieno lygmens išsigimimo laipsnį.

3.10 Dalelė juda vienmatėje begalinio gylio ir a pločio stačiakampėje potencinėje duobėje. Apskaičiuokite tikimybes, kad matuojant dalelės energiją, bus išmatuota viena iš trijų žemiausių galimų dalelės energijos verčių, jeigu dalelė yra būsenoje

a) $\psi(x) = A\sin^2\left(\frac{\pi x}{a}\right)$;

b) $\psi(x) = Ax(a-x)$.

3.11 Parodykite, kad vienmatinio harmoninio osciliatoriaus hamiltoniano tikrinė funkcija $\psi_{v=1}(y)$, čia $y = \sqrt{\alpha}x$ ir $\alpha = \sqrt{\frac{mk}{\hbar^2}}$, tenkina harmoninio osciliatoriaus Šriodingerio lygtį. Laikykite, kad osciliatoriaus masė m ir jėgos konstanta k tokios, kad $\alpha = 1\ \mathrm{m}^{-2}$. Harmoninio osciliatoriaus Šriodingerio lygties sprendiniai žinomi: $\psi_v(y) = N_v\, H_v(y)\, \mathrm{e}^{-\frac{y^2}{2}}$, čia $H_v(y)$ yra v-osios eilės Ermito polinomas, N_v yra normavimo daugiklis, o osciliatoriaus energijos kvantinis skaičius $v = 0,1,2,\ldots$

3.12 Įrodykite, kad vienmačio harmoninio osciliatoriaus koordinatės vidurkis lygus nuliui, $\langle x\rangle = 0$, nepriklausomai nuo jo būsenos. Harmoninio osciliatoriaus judėjimą aprašo banginės funkcijos

$$\psi_v(y) = N_v\, H_v(y)\, \mathrm{e}^{-\frac{y^2}{2}}.$$

Čia $H_v(y)$ yra v-osios eilės Ermito polinomas, N_v yra normavimo daugiklis, o osciliatoriaus energijos kvantinis skaičius $v = 0,1,2,\ldots$

3.13 Nagrinėkime dvimatį harmoninį osciliatorių, t.y. sistemą, kurioje m masės dalelė juda tokiame potencinės energijos lauke:

$$V(x,y) = \frac{1}{2}k_1x^2 + \frac{1}{2}k_2y^2.$$

Čia x ir y yra osciliatoriaus nuokrypiai nuo pusiausvyros padėties atitinkamai išilgai x ir y ašies, o k_1 ir k_2 yra atitinkamos jėgos konstantos. Užrašykite šios sistemos stacionariąją Šriodingerio lygtį ir ją išsprendę kintamųjų atskyrimo metodu parodykite, kad osciliatoriaus energija lygi

$$E_{v_1,v_2} = h\nu_1\left(v_1 + \frac{1}{2}\right) + h\nu_2\left(v_2 + \frac{1}{2}\right).$$

Čia h yra Planko konstanta, $\nu_1 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_1}{m}}$ ir $\nu_2 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_2}{m}}$ yra osciliatoriaus virpesiniai dažniai išilgai atitinkamai x ir y ašies, o energijos kvantiniai skaičiai $v_1 = 0,1,2,3,\ldots$ ir $v_2 = 0,1,2,3,\ldots$

3.14 Įvertinkite tikimybę, kad harmoninio osciliatoriaus nuokrypis nuo pusiausvyros padėties pagrindinėje būsenoje didesnis nei klasikinė amplitudė.

4. Judesio kiekio momento teorijos pagrindai

4.1 Parodykite, kad judesio kiekio momento operatoriai tenkina komutacinius sąryšius $[\hat{L}_y,\hat{L}_z] = \mathrm{i}\hbar\hat{L}_x$ ir $[\hat{L}^2,\hat{L}_x] = 0$.

4.2 Įvertinkite tokius judesio kiekio momento operatorių komutatorius: $[\hat{L}_y^2,\hat{L}_x]$, $[\hat{L}_y^2,\hat{L}_x^2]$, $[\hat{L}_x,[\hat{L}_x,\hat{L}_y]]$.

4.3 Parodykite, kad judesio kiekio momento operatorius $\hat{\boldsymbol{L}} = \boldsymbol{i}\hat{L}_x + \boldsymbol{j}\hat{L}_y + \boldsymbol{k}\hat{L}_z$ tenkina lygybę $\hat{\boldsymbol{L}} \times \hat{\boldsymbol{L}} = \mathrm{i}\hbar\hat{\boldsymbol{L}}$.

4.4 Apskaičiuokite kampą tarp judesio kiekio momento $\boldsymbol{L}$ ir $0z$ ašies būsenose $|1,1\rangle$, $|1,0\rangle$ ir $|1,-1\rangle$.

4.5 Apskaičiuokite kampą tarp judesio kiekio momento $\boldsymbol{L}$ ir $0z$ ašies būsenose $|2,2\rangle$, $|2,1\rangle$, $|2,0\rangle$, $|2,-1\rangle$ ir $|2,-2\rangle$.

4.6 Žinoma, kad sferinė funkcija $Y_{11}(\theta,\varphi) \sim \sin\theta\, \mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}$. Užduotys:

a) Sunormuokite šią funkciją.

b) Sunormuotą funkciją Y_{11} paveikite operatoriumi

$$\hat{L}_- = \hbar \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi} \left\{ \frac{\partial}{\partial\theta} - \mathrm{i}\,\mathrm{ctg}\,\theta\, \frac{\partial}{\partial\varphi} \right\}$$

ir gaukite sferinių funkcijų Y_{10} ir $Y_{1\text{-}1}$ išraiškas. Ar tokiu būdu gautas funkcijas Y_{10} ir $Y_{1\text{-}1}$ dar reikia atskirai sunormuoti?

4.7 Dalelė yra būsenoje, kurioje jos judesio kiekio momento dydis ir z projekcija yra apibrėžti. Įvertinkite judesio kiekio momento x ir y projekcijų vidurkius.

4.8 Įvertinkite tokius judesio kiekio momento operatorių matricinius elementus:

a) $\langle 0,0|\hat{L}_z|0,0\rangle$;

b) $\langle 2,1|\hat{L}_+|2,0\rangle$;

c) $\langle 3,0|\hat{L}_y|3,-1\rangle$;

d) $\langle 2,2|\hat{L}_+^2|2,0\rangle$;

e) $\langle 2,0|\hat{L}_+\hat{L}_-|2,0\rangle$;

f) $\langle 2,0|\hat{L}_-\hat{L}_+|2,0\rangle$;

g) $\langle 2,0|\hat{L}_-^2\,\hat{L}_z\hat{L}_+^2|2,0\rangle$;

h) $\langle l,m_l+1|\hat{L}_x^3|l,m_l\rangle$;

i) $\langle l,m_l+3|\hat{L}_x^3|l,m_l\rangle$.

5. Dviatomės molekulės

5.1 Atomų virpesius dviatomėje HI molekulėje galima apytiksliai aprašyti pritaikant harmoninio osciliatoriaus artinį. Dėl didelio I ir H branduolių masių skirtumo galima laikyti, kad I praktiškai nejuda, o virpa tik H atomas. Tokiu atveju harmoninio osciliatoriaus masė $m \approx m_{\mathrm{H}}$, o jėgos konstanta $k = 313{,}8\ \mathrm{N/m}$. Kokio bangos ilgio elektromagnetine spinduliuote reikėtų apšviesti HI molekulę, kad būtų sukelti šuoliai tarp gretimų virpesinės energijos lygmenų?

5.2 Atomų virpesius dviatomėje HI molekulėje galima apytiksliai aprašyti pritaikant harmoninio osciliatoriaus artinį. Dėl didelio I ir H branduolių masių skirtumo galima laikyti, kad I praktiškai nejuda, o virpa tik H atomas. Tokiu atveju harmoninio osciliatoriaus

masė $m \approx m_{\mathrm{H}}$, jėgos konstanta $k = 313{,}8$ N/m, o pusiausvyrusis tarpatominis HI molekulės atstumas lygus 1,61 Å. Raskite tikimybę, kad H atomo absoliutinis nuokrypis nuo pusiausvyros padėties yra didesnis nei 10% HI molekulės pusiausvyrojo tarpatominio atstumo, kuomet molekulė yra būsenose $v = 0$ ir $v = 1$.

5.3 Nagrinėkime dviatomės HI molekulės sukimąsi, apribotą plokštumoje. Dėl didelio H ir I branduolių masių skirtumo galima laikyti, kad H branduolys skrieja aplink I branduolį apskritimine $R = 1{,}61$ Å spindulio orbita. Užduotys:

a) Pavaizduokite trijų žemiausių HI molekulės rotacinės energijos lygmenų diagramą, energiją įvertindami jai proporcingu nesisteminiu dydžiu – bangos skaičiumi $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, matuojamu atvirkštiniais centimetrais, t.y. cm^{-1} vienetais. Nurodykite kiekvieno lygmens išsigimimo laipsnį.

b) Kokio bangos ilgio elektromagnetinė spinduliuotė bus emituojama, jei HI molekulė pereis iš rotacinės būsenos $m_l = 1$ į būseną $m_l = 0$? Kokia tai elektromagnetinių bangų sritis?

5.4 Nagrinėkime dviatomės HI molekulės sukimąsi trimatėje erdvėje. Dėl didelio H ir I branduolių masių skirtumo galima laikyti, kad H branduolys skrieja aplink I branduolį apskritimine $R = 1{,}61$ Å spindulio orbita. Užduotys:

a) Pavaizduokite trijų žemiausių HI molekulės rotacinės energijos lygmenų diagramą, energiją įvertindami jai proporcingu nesisteminiu dydžiu – bangos skaičiumi $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, matuojamu atvirkštiniais centimetrais, t.y. cm^{-1} vienetais. Nurodykite kiekvieno lygmens išsigimimo laipsnį.

b) Kokio bangos ilgio elektromagnetinė spinduliuotė bus emituojama, jei HI molekulė pereis iš rotacinės būsenos $l = 1$ į būseną $l = 0$? Kokia tai elektromagnetinių bangų sritis?

c) Įvertinkite to paties šuolio metu emituojamos elektromagnetinės spinduliuotės bangos ilgį, jei atsižvelgiama į baigtinę I branduolio masę. Kokia santykinė bangos ilgio įvertinimo paklaida padaroma, laikant b) užduotyje I branduolio masę be galo didele?

5.5 Kokiai temperatūrai esant H_2 ir N_2 molekulių vidutinė transliacinio judėjimo energija yra lygi jų pirmosios sužadintos rotacinės būsenos energijai? Kokiai temperatūrai esant šių molekulių vidutinė transliacinio judėjimo energija atitiks energiją, reikalingą šioms molekulėms sužadinti iš pagrindinės virpesinės į pirmąją sužadintą virpesinę būseną? H_2 ir N_2 molekulių savųjų virpesių dažniai, išreikšti bangos skaičiais, yra atitinkamai 4395 ir 2360 cm^{-1}, o pusiausvyriniai tarpatominiai atstumai $0{,}741$ ir 1,094 Å.

5.6 Eksperimentiškai išmatuoti H_2 ir CO molekulių virpėjimo dažniai, išreikšti bangos skaičiais $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, yra atitinkamai 4395 ir 2170 cm^{-1}. Laikydami, kad molekulės elgiasi kaip harmoniniai osciliatoriai, apskaičiuokite jų šuolio iš pagrindinės virpesinės būsenos į būseną $v = 1$ energiją eV vienetais. Kiek kartų ši energija didesnė nei energija, reikalinga šioms molekulėms sužadinti iš pagrindinės rotacinės būsenos į būseną $J = 1$? Laikykite, kad galioja kietojo suktuko artinys, o tarpatominiai H_2 ir CO molekulių atstumai yra $0{,}741$ ir 1,128 Å.

6. Vandeniliškieji atomai

6.1 He^+ jonas yra būsenoje ψ_{411}. Įvertinkite:

a) He^+ jono energiją eV vienetais,

b) judesio kiekio momento vektoriaus ilgį,

c) judesio kiekio momento projekciją į z ašį.

6.2 Apskaičiuokite vidutinį atstumą tarp branduolio ir elektrono vandenilio atome, kai šis yra būsenose 1s, 2p, 3p ir 3d. Patikrinkite, ar jūsų rezultatai sutampa su skaičiavimais pagal vandenilškųjų atomų r vidurkio būsenoje nl išraišką

$$\langle r \rangle_{\mathrm{nl}} = \frac{a_0}{2Z} \left\{ 3n^2 - l(l+1) \right\}.$$

Palyginkite vidutinius vandenilio atomo matmenis būsenose 1s, 2s, 2p, 3s, 3p ir 3d. Skaičiuojant atstumo vidurkius patogu pasinaudoti integralu

$$\int_0^\infty x^n \mathrm{e}^{-ax} \mathrm{d}x = \frac{n!}{a^{n+1}}, \qquad n \in \mathbb{N}^0, \;\; a > 0.$$

6.3 Įvertinkite tikimiausią atstumą tarp elektrono ir branduolio vandenilio atomo būsenose 1s, 2s ir 2p. Palyginkite šiuos atstumus su jų vidutinėmis vertėmis atitinkamose būsenose.

6.4 Palyginkite vandeniliškųjų atomų H, He^+, Li^{2+} ir Be^{3+} vidutinius matmenis būsenose 1s, 2s ir 2p.

6.5 Kokia elektroninio krūvio dalis susitelkusi $R = 4a_0$ spindulio sferos, kurios centras sutampa su vandenilio atomo branduoliu, viduje, atomui esant būsenoje 1s.

6.6 Parodykite, kad vandeniliškųjų atomų būsenos 1s ir 2s yra ortogonalios.

6.7 Li^{2+} jono būsena yra apibūdinama normuota funkcija

$$\psi = -\sqrt{\frac{1}{3}} R_{42} Y_{2,\text{-}1} + \frac{2\mathrm{i}}{3} R_{32} Y_{2,1} + \sqrt{\frac{2}{9}} R_{10} Y_{0,0}.$$

Užduotys:

a) Jeigu matuosime Li^{2+} jono energiją, kokia vertė ar vertės bus išmatuotos? Jeigu galimos kelios energijos matavimo vertės, kokia bus kiekvienos vertės matavimo tikimybė? Kam lygus energijos matavimo vidurkis?

b) Jeigu matuosime Li^{2+} jono judesio kiekio momento vektoriaus ilgį, kokia vertė ar vertės bus išmatuotos? Jeigu galimos kelios judesio kiekio momento vektoriaus ilgio matavimo vertės, kokia bus kiekvienos vertės matavimo tikimybė? Kam lygus judesio kiekio momento ilgio matavimo vidurkis?

6.8 Palyginkite vandeniliškųjų atomų H, He^+, Li^{2+} ir Be^{3+} jonizacijos energijas eV vienetais būsenose 1s, 2s ir 3p.

6.9 H atomo emisiniame regimosios šviesos spektre stebimõs Balmerio serijos H_α linijos prigimtis yra atomo perėjimų iš būsenų su pagrindiniu kvantiniu skaičiumi $n = 3$ į būsenas su $n = 2$ metu emituojama elektromagnetinė spinduliuotė. Įvardinkite (arba pavaizduokite) visus pagal dipolinį artutinumą leidžiamus šuolius tarp H atomo būsenų, kurių metu emituojama spinduliuotė atitinka H_α spektrinę liniją. Kiek iš viso bus tokių šuolių?

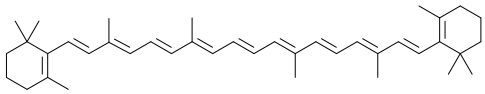
6.10 H atomo regimosios šviesos spektre stebimos keturios Balmerio serijos linijos. Apskaičiuokite analogiškų He^+ jono Balmerio serijos spektrinių linijų bangos ilgius. Kokioje elektromagnetinių bangų srityje bus stebimos šios keturios spektrinės linijos? Kokių serijų spektrinės linijos bus stebimos He^+ jono regimosios šviesos spektre?

7. Daugiadalelių sistemų kvantinės mechanikos pagrindai

7.1 Eksperimentiškai išmatuoti kai kurių konjuguotų molekulių pirmųjų intensyvios $\pi \to \pi^*$ tipo elektroninės sugerties juostų maksimumus atitinkantys bangos ilgiai, λ_{max}, tokie:

Junginys	λ_{max} (nm)	Sąlygos
Etilenas	175	garai
1,3-butadienas	217	garai
1,3,5-heksatrienas	252	garai
β-karotenas	482–447	įv. nepoliniai tirpikliai

β-karoteno molekulinė struktūra pavaizduota žemiau:



Laikykime, kad vadinamieji π elektronai šiose molekulėse nesąveikauja tarpusavyje ir juda branduolių bei likusių elektronų kuriamame potenciniame lauke, kurį galima aproksimuoti vienmate stačiakampe begalinio gylio potencinės energijos duobe. Užduotys:

a) Nustatykite atrankos taisyklę dalelės, judančios stačiakampėje vienmatėje begalinio gylio potencinės energijos duobėje, dipoliniams šuoliams tarp skirtingų jos būsenų (energijos lygmenų).

b) Atsižvelgdami į elektronų sukinį bei Paulio draudimo principą, nustatykite, tarp kokių energijos lygmenų vykstantys dipoliškai leistini šuoliai atitiks didžiausio bangos ilgio elektromagnetinės spinduliuotės sugertį kiekvienoje iš pateiktų molekulių.

c) Žinodami, kad vidutiniai C−C ir C=C cheminių ryšių ilgiai yra atitinkamai 1,54 ir 1,34 Å, apskaičiuokite visų pateiktų junginių sugeriamos elektromagnetinės spinduliuotės bangos ilgį, vykstant elektroniniams šuoliams tarp jūsų nustatytų energijos lygmenų. Įvertinant vienmatės begalinio gylio duobės plotį galima laikyti, kad elektronai gali užeiti už kraštinio anglies atomo branduolio, sakykime, per pusę C=C ryšio ilgio. Palyginkite apskaičiuotus bangos ilgius su eksperimentiškai išmatuotomis λ_{max} vertėmis.

7.2 Eksperimentiškai užregistruotos benzeno garų pirmosios elektroninės sugerties juostos maksimumas yra ties maždaug 254 nm. Jeigu laikysime, kad vadinamieji π elektronai benzeno molekulėje juda nepriklausomai nuo likusių elektronų ir branduolių bei nesąveikauja tarpusvyje, tai jų judėjimą galima apytiksliai aprašyti taikant kvantmechaninį plokštumoje besisukančios dalelės modelį. Užduotys:

a) Nustatykite atrankos taisyklę dalelės, laisvai besisukančios plokštumoje, dipoliniams šuoliams tarp skirtingų jos būsenų (energijos lygmenų).

b) Atsižvelgdami į elektronų sukinį bei Paulio draudimo principą, nustatykite, tarp kokių benzeno molekulės energijos lygmenų vykstantys dipoliškai leistini šuoliai atitiks didžiausio bangos ilgio elektromagnetinės spinduliuotės sugertį.

c) Žinodami, kad vidutinis CC ryšio ilgis benzene yra apytiksliai 1,38 Å, apskaičiuokite šios molekulės sugeriamos elektromagnetinės spinduliuotės bangos ilgį, vykstant elektroniniams šuoliams tarp jūsų nustatytų energijos lygmenų. Palyginkite

apskaičiuotą bangos ilgį su eksperimentiškai išmatuota pirmosios sugerties juostos maksimumo padėtimi.

Priedas A. Vandeniliškųjų atomų radialiosios funkcijos

$$R_{1\mathrm{s}}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} 2\,\mathrm{e}^{-\frac{Z}{a_0}r}$$

$$R_{2\mathrm{s}}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \left\{\frac{Z}{a_0}r - 2\right\} \mathrm{e}^{-\frac{Z}{2a_0}r}$$

$$R_{2\mathrm{p}}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \frac{Z}{a_0}r\,\mathrm{e}^{-\frac{Z}{2a_0}r}$$

$$R_{3\mathrm{s}}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{3}} \left\{\left(\frac{2Z}{3a_0}\right)^2 r^2 - 6\frac{2Z}{3a_0}r + 6\right\} \mathrm{e}^{-\frac{Z}{3a_0}r}$$

$$R_{3\mathrm{p}}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{6}} \left\{\left(\frac{2Z}{3a_0}\right)^2 r^2 - 4\frac{2Z}{3a_0}r\right\} \mathrm{e}^{-\frac{Z}{3a_0}r}$$

$$R_{3\mathrm{d}}(r) = \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{9\sqrt{30}} \left(\frac{2Z}{3a_0}\right)^2 r^2 \mathrm{e}^{-\frac{Z}{3a_0}r}$$

Normavimas:

$$\int_0^{+\infty} [R_{\mathrm{nl}}(r)]^2\, r^2 \mathrm{d}r = 1$$

Priedas B. Sferinės funkcijos

$$Y_{0,0}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

$$Y_{1,0}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta$$

$$Y_{1,1}(\theta,\varphi) = -\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}$$

$$Y_{1,\text{-}1}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\theta\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}$$

$$Y_{2,0}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}}\left(3\cos^2\theta - 1\right)$$

$$Y_{2,1}(\theta,\varphi) = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\,\mathrm{e}^{\mathrm{i}\varphi}$$

$$Y_{2,\text{-}1}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{15}{8\pi}}\sin\theta\cos\theta\,\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\varphi}$$

$$Y_{2,2}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\,\mathrm{e}^{2\mathrm{i}\varphi}$$

$$Y_{2,\text{-}2}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{15}{32\pi}}\sin^2\theta\,\mathrm{e}^{-2\mathrm{i}\varphi}$$

Ortonormuotumas:

$$\int_0^{\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{2\pi}\mathrm{d}\varphi\;\sin\theta\,Y^*_{l',m_l'}\,Y_{l,m_l} = \delta_{l',l}\,\delta_{m_l',m_l}$$