תרגול מספר 3

חלקיק בקופסא חד־מימדית

תוכן עניינים

1 אלגברה של מספרים מרוכבים

עודד פרסם חומר עזר בנושא באתר, ומדובר בנושא בסיסי שאנו מצפים מכם להתמודד עמו באופן עצמאי. עם זאת, נעשה חזרה קצרה מאוד שתאפשר לי גם להזכיר לכם את זהות אוילר.

מספר מרוכב ניתן לכתיבה תמיד באופן $z = a + ib$, כאשר a (הנקרא החלק הממשי של z, ומסומן לפעמים $\Re(z)$) ו־b (החלק הדמיוני שלו $\Im(z)$) מספרים ממשיים. $i \equiv \sqrt{-1}$ הוא היחידה הדימיונית, כך ש־$i^2 = -1$. עבור כל מספר מרוכב, ניתן להגדיר את פעולת ההצמדה באופן הבא:

$$z^* = (a + ib)^* = a - ib.$$

בחיבור וחיסור, יש לחבר ולחסר בנפרד את החלקים הממשיים והדמיוניים. למשל, עבור $z = 1 - 2i$ ו־$w = 5 + i$:

$$\begin{aligned} w + z &= (5+i) + (1-2i) = (5+1) + (1-2)\,i = 6 - i, \\ w - z &= (5+i) - (1-2i) = (5-1) + (1+2)\,i = 4 + 3i. \end{aligned}$$

שימו לב כי $z + z^* = 2\Re(z)$ ו־$z - z^* = 2\Im(z)$. כדי לבצע כפל יש לפתוח את הסוגריים ולהשתמש בתכונה של i:

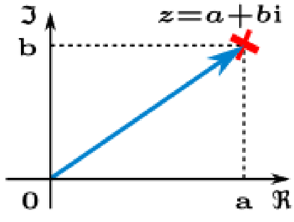
$$w \cdot z = (5+i)(1-2i) = 5(1-2i) + i(1-2i) = 5 - 10i + i - 2\overbrace{i^2}^{-1} = 7 - 9i.$$

בעזרת כפל מגדירים גם את הערך המוחלט של מספר מרוכב, שיהיה תמיד ממשי וחיובי:

$$|z|^2 \equiv zz^* = (a+ib)(a-ib) = a^2 + b^2.$$

לבסוף, כדי לבצע חילוק, נוח להשתמש בצמוד של המכנה:

$$\frac{w}{z} = \frac{5+i}{1-2i} = \frac{5+i}{1-2i} \times \frac{1+2i}{1+2i} = \frac{(5+i)(1+2i)}{1+4} = \frac{3+11i}{5}.$$



אפשר להסתכל על מספר מרוכב כווקטור במישור המרוכב. הצגה אחרת של ווקטור דו־מימדי כזה היא בעזרת אורכו והזווית שהוא יוצר עם הציר הממשי. כדי לבנות הצגה כזו, נשתמש בזהות אוילר:

$$\boxed{e^{ix} = \cos x + i \sin x}.$$

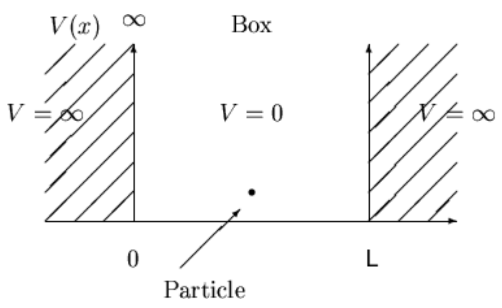
כדי להוכיח זאת, יש לפתח את האקספוננט לטור טיילור ולהפריד בין החלק המדומה לממשי שלו. בעזרת הזהות, אפשר לכתוב מספרים מרוכבים באופן:

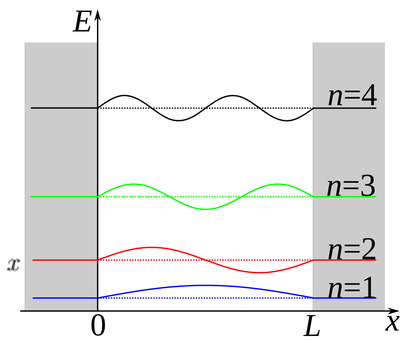
$$\begin{aligned} z &= |z|\, e^{i\phi}, \\ \Re z &= |z| \cos\phi = a, \\ \Im z &= |z| \sin\phi = b, \\ &\Downarrow \\ \phi &= \arctan\left(\frac{b}{a}\right). \end{aligned}$$

בהצגה זו כפל, חילוק וחזקות נהיים פשוטים יותר (למשל, הוכיחו כי $\frac{w}{z} = \frac{|w|}{|z|} e^{i(\phi_w - \phi_z)}$).

2 אנרגיות ואורכי גל

הבעיה של חלקיק בקופסא חד־מימדית, כאשר הקופסא מיוצגת על ידי באר פוטנציאל אינסופית, מאופיינת בכך שבתוך הבאר החלקיק חופשי והאנרגיה כולה קינטית ־ ההמילטוניאן הוא $\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m}$. השפעת הפוטנציאל היא אך ורק בקביעת תנאי שפה: פונקציית הגל חייבת להתאפס ב־$x = 0, L$.





איור 1: חלקיק בקופסא.

כבר ראינו בכיתה כי הפונקציות העצמיות של ההמילטוניאן המקיימות את תנאי השפה הן

$$\begin{aligned} \psi_n &= \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \\ E_n &= \frac{h^2 n^2}{8mL^2}. \end{aligned}$$

שאלה: השתמשו בתנאי השפה וביחס דה־ברולי כדי לקבוע את האנרגיות של הפונקציות העצמיות מאורכי הגל שלהן.

פיתרון: לכל פונקציית גל כזו יש אורך גל הנקבע על פי תנאי השפה: אנו דורשים צומת ב־$x = 0$ (ולכן הפיתרון הוא סינוס ולא קוסינוס) וצומת ב־$x = L$. כפי שניתן לראות בציור, התנאי לכך שתהיה צומת ב־L הוא כי יכנסו מספר שלם של חצאי אורך גל לתוך הקופסא: לאחר כל מחצית מחזור, הפונקציה מתאפסת שוב. אם ננסח זאת כמשוואה,

$$n\frac{\lambda}{2} = L \Rightarrow \lambda_n = \frac{2L}{n}.$$

כעת, נציב את אורך הגל שקיבלנו ביחס דה־ברולי כדי לקבל את התנע, ונחשב ממנו את האנרגיה:

$$p_n = \frac{h}{\lambda_n} = \frac{hn}{2L} \Rightarrow E_n = \frac{p_n^2}{2m} = \frac{h^2 n^2}{8mL^2}.$$

זו בדיוק התשובה הנכונה, אך יש כאן בעיה: אם לפונקציית הגל יש תנע, יש לה גם מהירות והיא אינה מצב קשור. בנוסף, מדוע המהירות יצאה לנו דווקא חיובית (בכיוון ימין)? זו בחירה שרירותית לחלוטין. למעשה, אם נחשב את הערך העצמי של אופרטור התנע נקבל אפס:

שאלה: מהו התנע הממוצע של חלקיק במצב ψ_n?
פיתרון:

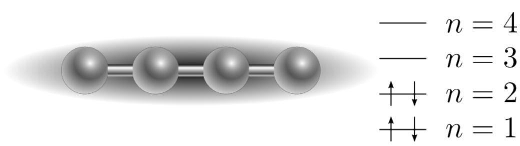
$$\begin{aligned}\langle \hat{p} \rangle_n &= -i\hbar \int \psi_n^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_n \mathrm{d}x = -i\hbar \frac{2}{L} \int \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \frac{\partial}{\partial x} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \mathrm{d}x \\ &= -i\hbar \frac{2n\pi}{L^2} \int \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \mathrm{d}x = -i\hbar \frac{n\omega}{L^2} \int \sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) \mathrm{d}x \\ &= i\hbar \frac{n\pi}{L^2} \frac{L}{2n\pi} \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right)\Big|_0^L = \frac{i\hbar}{2L}(1-1) = 0.\end{aligned}$$

את ההסבר לכך ניתן לראות אם נכתוב את פונקציית הגל באופן הבא:

$$\psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) = \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{1}{2i} \left(e^{i\frac{n\pi x}{L}} - e^{-i\frac{n\pi x}{L}}\right) = \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{1}{2i} \left(e^{i\frac{n\pi x}{L}} - e^{-i\frac{n\pi x}{L}}\right).$$

בבית, אתם מוזמנים לנסות להוכיח לעצמכם כי זו סופרפוזיציה של שתי פונקציות גל עם תנע $\pm p_n$, כך שהתנע הכולל מתבטל אך האנרגיה הקינטית (שתלויה רק ב־p^2, כלומר לא בסימן של p) היא סכום האנרגיות הקינטיות של שתיהן. למעשה, זו דוגמא לעיקרון כללי מאוד: למצבים קשורים תמיד יהיה תנע כולל אפס, ולכן הם תמיד יהיו בנויים משילובים של זוגות מצבים עם תנע הפוך. זו גם הסיבה שפונקציות עצמיות המתאימות למצבים קשורים ניתנות תמיד לכתיבה כפונקציות ממשיות.

3 אפליקציה: מולקולות ליניאריות



איור 2: מולקולה ליניארית.

מודל הקופסא יכול להתאים איכותית לאלקטרונים בלתי־מאותרים (delocalized) ברמות הגבוהות של מולקולות ליניאריות. למשל, קירוב גס לבוטאדיאן מוצג באיור, כאשר האזור המוצלל מסמל את הנפח בו האלקטרונים באורביטלי Π לכודים בפוטנציאל החיובי של היונים.

שאלה: נתון כי אורך המולקולה הוא בקירוב $L \approx 7\text{Å}$. מה הוא אורך הגל הכי גבוה היכול להיבלע במערכת? השווה זאת לערך הניסיוני, 217nm.
פיתרון: ישנם ארבעה אלקטרונים בארבעה אורביטלים, ועל פי עיקרון פאולי ניתן להכניס שניים (עם ספינים הפוכים) לכל אורביטל. לכן, במצב היסוד שני האורביטלים הראשונים מאוכלסים לחלוטין והשניים הנוספים

ריקים: $n=2$ היא רמת ה־HOMO ו־$n=3$ היא רמת ה־LUMO. העירור הכי נמוך, המתאים לפוטון באנרגיה הכי קטנה ΔE שיכול להיבלע במערכת, הוא העברה של אלקטרון מהראשונה ברמות הללו לשניה, ולכן:

$$\Delta E = E_3 - E_2 = \frac{h^2 3^2}{8mL^2} - \frac{h^2 2^2}{8mL^2} = \frac{5h^2}{8mL^2}.$$

כאשר אנחנו מעוניינים בתדר או באורך הגל של פוטון ניתן להשתמש ביחס הנפיצה שלו, $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$. במקרה זה,

$$\frac{hc}{\lambda} = \Delta E \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \boxed{\frac{8mcL^2}{5h}}.$$

נציב את המספרים ונקבל

$$\lambda \approx \frac{8 \cdot 9.1 \times 10^{-31}\mathrm{kg} \cdot 3 \times 10^8 \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}} \cdot \left(7 \times 10^{-10}\mathrm{m}\right)^2}{5 \cdot 6.62 \times 10^{-34}\mathrm{J} \cdot \mathrm{sec}} \approx 3.23 \times 10^{-7}\mathrm{m} = \boxed{323\mathrm{nm}}.$$

נחשב את השגיאה היחסית מהערך הניסיוני:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_{\mathrm{exp}}} = \frac{323\mathrm{nm} - 217\mathrm{nm}}{217\mathrm{nm}} \approx \boxed{0.48}.$$

כלומר, יש שגיאה של כ־50%. מודל הקופסא החד־מימדית הפשוט אמנם נותן את סדר הגודל של התשובה הנכונה, אך הוא כמובן אינו מספיק מדוייק כדי לספק ניבוי ברזולוציה הדרושה לספקטרוסקופיה.

4 פירוש בורן והגבול הקלאסי

על פי פירוש Born, ריבוע הערך המוחלט של פונקציית הגל (המנורמלת!) $|\psi(x)|^2$ שווה לצפיפות ההסתברות למצוא את החלקיק במיקום x. כלומר, ההסתברות למצוא את החלקיק בטווח האינפיניטסימלי $\mathrm{d}x$ סביב הנקודה x יהיה

$$\boxed{P(x)\,\mathrm{d}x = |\psi(x)|^2\,\mathrm{d}x}.$$

שימו לב כי צפיפות ההתפלגות אינה אחידה במרחב. מה קורה, לעומת זאת, לחלקיק קלאסי בקופסא? בהעדר אפקטים גליים, לחלקיק יש סיכוי שווה להיות בכל נקודה ונקודה בתוך הקופסא.

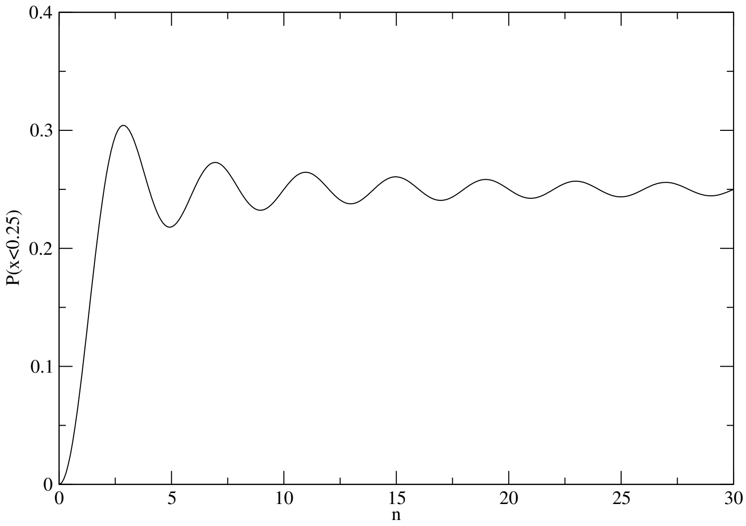
אפשר להראות באופן כללי כי עיקרון ההתאמה מתקיים והגבול של מספרים קוונטיים גדולים מוביל לגבול הקלאסי. אנחנו נסתפק בדוגמא שתמחיש זאת:

שאלה: מצאו את ההסתברות למצוא את החלקיק ברבע השמאלי של הקופסא עבור הפונקציות העצמיות של ההמילטוניאן, והראו כי התוצאה מקיימת את עיקרון ההתאמה.

פיתרון: נבצע אינטגרל על צפיפות ההסתברות מ־0 עד $\frac{L}{4}$:

$$\begin{aligned} P_n\left(0 \le x \le \frac{L}{4}\right) &= \int_0^{\frac{L}{4}} |\psi_n(x)|^2\,\mathrm{d}x = \frac{2}{L}\int_0^{\frac{L}{4}} \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right)\mathrm{d}x = \frac{2}{L}\int_0^{\frac{L}{4}} \frac{1}{2}\left[1 - \cos\left(\frac{2\pi n x}{L}\right)\right]\mathrm{d}x \\ &= \frac{1}{L}\left[x - \frac{L}{2\pi n}\sin\left(\frac{2\pi n x}{L}\right)\right]\Bigg|_0^{\frac{L}{4}} = \frac{1}{L}\left[\frac{L}{4} - \frac{L}{2\pi n}\sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)\right] \\ &= \boxed{\left[\frac{1}{4} - \frac{1}{2\pi n}\sin\left(\frac{\pi n}{2}\right)\right]}. \end{aligned}$$

בגבול $n \to \infty$, האיבר השני מתבטל ומקבלים את הגבול הקלאסי $P_{\mathrm{classical}}\left(0 \le x \le \frac{L}{4}\right) = \frac{1}{4}$. נשרטט את הפונקציה כדי לראות זאת באופן גרפי:


P(x<0.25)
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0
5
10
15
20
25
30
n