

Microfisica Quantistica
Esonero n. 2
31 Maggio 2011

Soluzioni.

• **Esercizio 1:**

a) L'hamiltoniana del sistema (in unità atomiche) è

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \quad (1)$$

dove R indica la distanza tra i protoni. La funzione d'onda dell'orbitale legante in approssimazione LCAO assume la forma

$$|\Phi\rangle = \frac{N}{\sqrt{2}} [|a\rangle + |b\rangle] \quad (2)$$

e la costante di normalizzazione è data da

$$1 = \frac{N^2}{2} [\langle a|a\rangle + \langle a|a\rangle + 2\langle a|b\rangle] = N^2(1 + S) \quad (3)$$

si ottiene quindi

$$|\Phi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} [|a\rangle + |b\rangle] \quad (4)$$

Per verificare se sia soddisfatto il teorema del viriale calcoliamo su questo stato la media dei due operatori energia cinetica e potenziale.

$$\langle T \rangle = \frac{1}{2(1+S)} \langle a+b|T|a+b \rangle = \frac{1}{(1+S)} [\langle a|T|a \rangle + \langle a|T|b \rangle] \quad (5)$$

Il primo termine in parentesi è l'energia cinetica media dello stato $1s$ dell'atomo di idrogeno. Per l'atomo di idrogeno nel suo stato fondamentale vale il teorema del viriale quindi $\langle V \rangle = -2\langle T \rangle$. Inoltre $\langle T \rangle + \langle V \rangle = -1/2$ quindi $\langle V \rangle = -1$; $\langle T \rangle = 1/2$. Per il secondo termine si ha

$$\langle a|T|b \rangle = -\frac{1}{2\pi} \int d\mathbf{r} e^{-|r-R|} \nabla^2 e^{-|r|} = -\frac{1}{2\pi} \int d\mathbf{r} e^{-|r-R|} \left[e^{-|r|} - \frac{2}{r} e^{-|r|} \right] \quad (6)$$

avendo, senza perdita di generalità, centrato il protone b nell'origine e usato la forma dell'operatore in coordinate sferiche che per una funzione che dipende solo dal modulo della distanza si riduce alla relazione

$$\nabla^2 f(|r|) = \frac{d^2 f}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{df}{dr} \quad (7)$$

Si ottiene quindi

$$\langle a|T|b \rangle = -\frac{S}{2} + \langle a|\frac{1}{r_b}|b \rangle \quad (8)$$

che fornisce la seguente relazione

$$\langle T \rangle = \frac{1}{(1+S)} \left[\frac{1}{2} - \frac{S}{2} + \langle a | \frac{1}{r_b} | b \rangle \right] = \frac{(1-S)}{2(1+S)} + \frac{1}{(1+S)} \langle a | \frac{1}{r_b} | b \rangle = 0.3824 a.u. \quad (9)$$

La media dell'energia potenziale è

$$\langle V \rangle = \frac{1}{(1+S)} [\langle a | V | a \rangle + \langle a | V | b \rangle] = \frac{1}{R} - \frac{1}{(1+S)} \left[\langle a | \frac{1}{r_a} | a \rangle + \langle a | \frac{1}{r_b} | a \rangle + 2 \langle a | \frac{1}{r_b} | b \rangle \right] = -0.9372 a.u. \quad (10)$$

che è ovviamente diverso da $-2 < T >$.

b) Con orbitali atomici modificati si ottiene un orbitale legante

$$|\Phi\rangle_\alpha = \frac{N(\alpha)}{\sqrt{2}} [|a\rangle_\alpha + |b\rangle_\alpha] = \frac{1}{\sqrt{2(1+S(\alpha))}} [|a\rangle_\alpha + |b\rangle_\alpha] \quad (11)$$

con

$$S(\alpha) = \frac{\alpha^3}{\pi} \int d\mathbf{r} e^{-\alpha|r-R|} e^{-\alpha|r|} \quad (12)$$

si vede che α gioca il ruolo di un fattore di scala per le distanze. Quindi

$$\langle r^n \rangle_\alpha = \alpha^{-n} \langle r^n \rangle_{\alpha=1} \quad \forall n \quad (13)$$

da cui segue che

$$\begin{aligned} \langle T \rangle_\alpha &= \alpha^2 \langle T \rangle_{\alpha=1} \\ \langle V \rangle_\alpha &= \alpha^1 \langle V \rangle_{\alpha=1} \end{aligned} \quad (14)$$

Imponendo il teorema del viriale per il generico valore di α ($\langle T \rangle_\alpha = -\langle V \rangle_\alpha/2$) si ottiene

$$\alpha = -\frac{\alpha^1 \langle V \rangle_{\alpha=1}}{2\alpha^2 \langle T \rangle_{\alpha=1}} = \frac{0.9372}{0.7648} = 1.2254 \quad (15)$$

E' facile verificare che questo valore corrisponde anche al minimo dell'energia variazionale. Infatti

$$\langle H \rangle_\alpha = \langle T \rangle_\alpha + \langle V \rangle_\alpha = \alpha^2 \langle T \rangle_{\alpha=1} + \alpha \langle V \rangle_{\alpha=1} = \alpha^2 0.3824 - \alpha 0.9372 \quad (16)$$

Minimizzando rispetto ad α si trova lo stesso risultato.

• **Esercizio 2:**

La distribuzione in angolo dei picchi di Bragg definita dalla relazione:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad d = \frac{2\pi}{|k|} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (17)$$

dove (h,k,l) sono numeri interi. L'angolo di riflessione è quindi

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (18)$$

- Il più piccolo angolo di Bragg si avrà, qualunque sia l'ordine, per n e $N = h^2 + k^2 + l^2$ minimi, cioè $n = 1$ e $N = 1$

$$\sin \frac{\theta_{min}}{2} = \frac{\lambda}{2a} = 0.1994 \quad \theta_{min} = 22^\circ 10' \quad (19)$$

- Per valutare l'angolo di scattering massimo dobbiamo ricordare che $|\sin \theta| \leq 1$ per ogni n ed N . Elenchiamo le possibili coppie distinte di (n, N) costruite fissando n e prendendo il massimo valore di N che verifica il vincolo e che sia ottenibile dalla somma di tre interi al quadrato

$$N_{max}(n) \leq \left(\frac{2a}{\lambda n} \right)^2 = \frac{25.14}{n^2} \quad (20)$$

1. per $n = 1$ si ha $N_{max} = 25$ e $\sin \theta = 0.997$;
2. per $n = 2$ si ha $N_{max} = 6$ e $\sin \theta = 0.977$;
3. per $n = 3$ si ha $N_{max} = 2$ e $\sin \theta = 0.846$;
4. per $n = 4$ si ha $N_{max} = 1$ e $\sin \theta = 0.798$;
5. per $n = 5$ si ha $N_{max} = 1$ e $\sin \theta = 0.997$;

a questo punto ci si può fermare perché il quinto ordine coincide con il primo, non ci sono quindi angoli maggiori di quelli ottenuti per $n=1$ ed $N=25$ o $n=5$ e $N=1$. L'angolo di deflessione massimo vale quindi $2\theta_{max} = 2 \arcsin \left(\frac{5\lambda}{2a} \right) = 171^\circ 46'$.