ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ IV

21ης Φεβρουαρίου 2024

1. Να δειχθεί ότι η διατάραξη πρώτης τάξεως εις την ενέργεια της θεμελιώδους καταστάσεως οποιουδήποτε αδιαταράκτου συστήματος θα είναι πάντοτε μη αρνητική (≥ 0).

2. Θεωρούμε αδιατάρακτο σύστημα Χαμιλτωνειανής $\hat{H}_0$ η οποία έχει μόνο δύο ιδιοκαταστάσεις ψ_a και ψ_b έτσι ώστε:

$$\hat{H}_0 \psi_a = E_a \psi_a, \text{ με } E_a = -5.0 \text{ a.u.}$$

και $$\hat{H}_0 \psi_b = E_b \psi_b, \text{ με } E_b = -3.9 \text{ a.u.}$$

Οι ψ_a και ψ_b αποτελούν ορθοκανονικό σύνολο.

Στη συνέχεια εφαρμόζουμε στο σύστημα διατάραξη $\hat{H}'$ έτσι ώστε η Χαμιλτωνειανή γίνεται:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

ενώ για τα μητροστοιχεία της $\hat{H}'$ ισχύουν:

$$\langle \psi_a | \hat{H}' | \psi_a \rangle = \langle \psi_b | \hat{H}' | \psi_b \rangle = 0 \quad \text{και} \quad \langle \psi_a | \hat{H}' | \psi_b \rangle = \langle \psi_b | \hat{H}' | \psi_a \rangle = \hat{H}'_{12} = 0.09 \text{ a.u.}$$

Να υπολογισθεί προσεγγιστικά η ενέργεια της θεμελιώδους κατάστασης του νέου (διαταραγμένου) συστήματος με δύο τρόπους:

α) Χρησιμοποιώντας την θεωρία παραλλαγών με δοκιμαστική κυματοσυνάρτηση την

$$\psi'_a = \psi_a \cos\varphi + \psi_b \sin\varphi$$

και με παράμετρο προς ελαχιστοποίηση το φ.

β) Με την θεωρία διαταραχών 1ης και 2ας τάξεως ως: $E'_a = E_a + E_a^{(1)} + E_a^{(2)}$

γ) Πως συγκρίνονται τα αριθμητικά αποτελέσματα των δύο μεθόδων;

3. Πως μετασχηματίζονται οι $\hat{J}_\pm$ υπό στροφή κατά γωνία π γύρω από τον άξονα x ($\hat{e}_x$); Δείξτε ότι

$$\hat{J}_\pm e^{-i\pi \hat{J}_x/\hbar} = e^{-i\pi \hat{J}_x/\hbar} \hat{J}_\mp$$

Θα έχουμε ότι: $U^\dagger \hat{A}_k U = R_{kl} \hat{A}_l$ με $R(\hat{e}_x, \pi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\pi & -\sin\pi \\ 0 & \sin\pi & \cos\pi \end{pmatrix}$

4. Ποιες είναι οι ιδιοτιμές και οι ιδιοσυναρτήσεις του $\hat{S}_n = \hat{e}_n \cdot \hat{\vec{S}}$ με $\hat{e}_n \in xz$; Ποια η πιθανότητα ευρέσεως $+\hbar/2$ σε μέτρηση του $\hat{S}_z$;

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{S}_y = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \hat{S}_z = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \text{ και } |\pm\rangle_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|+\rangle_z \pm |-\rangle_z\right), \quad |\pm\rangle_y = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(|+\rangle_z \pm i|-\rangle_z\right)$$

5. Έστω $\sigma_u = \lambda\sigma_x + \mu\sigma_y$, $\left(\lambda^2 + \mu^2 = 1\right)$. Δείξτε ότι: $e^{ia\sigma_u} = \mathbf{I}\cos a + i\sigma_u \sin a$

Δίδονται: $\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ και $\cos a = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^k a^{2k}}{(2k)!}$, $\sin a = \sum_{k=0}^{+\infty} \frac{(-1)^k a^{2k+1}}{(2k+1)!}$

(2)

α)

$$\langle E\rangle = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle = \langle\psi|\hat{H}_0+\hat{H}'|\psi\rangle$$

$$= \langle\cos\varphi\,\psi_a+\sin\varphi\,\psi_b|\hat{H}_0|\cos\varphi\,\psi_a+\sin\varphi\,\psi_b\rangle +$$

$$+ \langle\cos\varphi\,\psi_a+\sin\varphi\,\psi_b|\hat{H}'|\cos\varphi\,\psi_a+\sin\varphi\,\psi_b\rangle =$$

$$= \cos^2\varphi\cdot E_a + \sin^2\varphi\, E_b + 2\sin\varphi\cos\varphi\, H'_{ab} =$$

$$= E_a\cos^2\varphi + E_b\sin^2\varphi + H'_{ab}\sin 2\varphi$$

$$\rightarrow \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial\varphi} = E_a(-2\cos\varphi\sin\varphi) + E_b\, 2\sin\varphi\cos\varphi +$$

$$+ H'_{ab}\cdot 2\cos 2\varphi = 0$$

$$\rightarrow (E_b-E_a)\sin 2\varphi + 2H'_{ab}\cos 2\varphi = 0$$

$$\rightarrow \tan 2\varphi = -\frac{2H'_{ab}}{E_b-E_a}$$

$$\rightarrow \tan 2\varphi = -0.16364 \Rightarrow 2\varphi = -0.1622 \text{ rad}$$

$$\varphi = -0.0811 \text{ rad}$$

$$\Rightarrow \underline{\langle E\rangle = -4.9672-0.02559-0.01453 = -5.00732}$$

<u>Σημείωση:</u> Η $\psi'_a = \psi_a\cos\vartheta + \psi_b\sin\vartheta$ είναι κανονικοποιημένη διότι $\cos^2\varphi+\sin^2\varphi = 1$.

β) $E_a' = E_a + E_a^{(1)} + E_a^{(2)}$

$$E_a^{(1)} = \langle \psi_a | \hat{H}' | \psi_a \rangle = 0$$

$$E_a^{(2)} = -\sum_{i \neq a} \frac{|\langle \psi_a | \hat{H}' | \psi_b \rangle|^2}{E_i - E_a} = -\frac{0.09^2}{-3.9+5} =$$

$$= -0.00736$$

$$\longrightarrow E_a' = -5 + 0 + (-0.00736)$$

$$= -5.00736.$$

γ) Οι τιμές είναι πρακτικά ίδιες.

(3) Οἱ $\hat{J}_\pm$ θά μετασχηματίζονται σύμφωνα μέ τόν μοναδιαῖο μετασχηματισμό:

$$e^{i\pi\hat{J}_x/\hbar}\,\hat{J}_\pm\,e^{-i\pi\hat{J}_x/\hbar}$$

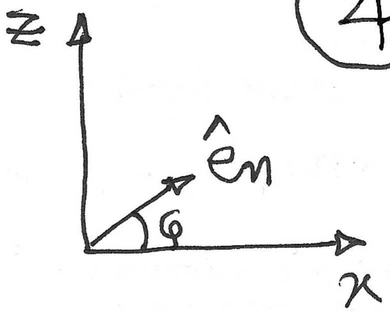
Σύμφωνα μέ τήν ἐκφώνηση αὐτός δίνεται ἀπό $R_{kl}\hat{J}_{\pm l}$ μέ $R=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&\cos\pi&-\sin\pi\\0&\sin\pi&\cos\pi\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&-1\end{pmatrix}$

$$\rightarrow R_{kl}\hat{J}_{\pm l}=\hat{J}_x\cdot 1\pm i\hat{J}_y\cdot(-1)=$$
$$=\hat{J}_x\mp i\hat{J}_y=\hat{J}_\mp$$

$$\rightarrow e^{i\pi\hat{J}_x/\hbar}\,\hat{J}_\pm\,e^{-i\pi\hat{J}_x/\hbar}=\hat{J}_\mp$$

$$\rightarrow \underline{\hat{J}_\pm\,e^{-i\pi\hat{J}_x/\hbar}=e^{-i\pi\hat{J}_x/\hbar}\,\hat{J}_\mp}$$

4



$$\hat{e}_n = \cos\varphi\,\hat{i} + \sin\varphi\,\hat{k}$$

$$\vec{S} = \frac{\hbar}{2}\left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}\hat{i} + \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}\hat{j} + \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}\hat{k}\right]$$

$$\longrightarrow \hat{S}_n = \frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \sin\varphi & \cos\varphi \\ \cos\varphi & -\sin\varphi \end{pmatrix}$$

Επειδή $\hat{S}_n^2 = \frac{\hbar^2}{4}\hat{\mathbb{1}} \longrightarrow$ ιδιοτιμές $\hat{S}_n : \lambda = \pm\frac{\hbar}{2}$

$$\longrightarrow \hat{S}_n |\chi\rangle_n = \lambda\, |\chi\rangle_n \quad , \text{ έστω } |\chi\rangle_n = \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} \longrightarrow$$

$$\frac{\hbar}{2}\begin{pmatrix} \sin\varphi & \cos\varphi \\ \cos\varphi & -\sin\varphi \end{pmatrix}\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \lambda\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$$

$$\Longrightarrow \left\{\begin{aligned} &\left(\frac{\hbar}{2}\sin\varphi - \lambda\right)A + \frac{\hbar}{2}\cos\varphi\, B = 0 \\ &\frac{\hbar}{2}\cos\varphi\, A - \left(\frac{\hbar}{2}\sin\varphi + \lambda\right)B = 0 \end{aligned}\right\}$$

i) $\lambda = \frac{\hbar}{2}$ $\longrightarrow \cos\varphi\, A - \sin\varphi\, B - B = 0$

$$\longrightarrow A = B\,\frac{1+\sin\varphi}{\cos\varphi}$$

Κανονικ: $B^2\left[\frac{(1+\sin\varphi)^2}{\cos^2\varphi} + 1\right] = 1 \Longrightarrow \ldots$

$$\Longrightarrow B = \frac{\cos\varphi}{\sqrt{2(1+\sin\varphi)}} \quad \text{και} \quad A = \frac{1}{\sqrt{2}}\sqrt{1+\sin\varphi}$$

Έτσι: $|+\rangle_n = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}\sqrt{1+\sin\varphi}\\ \frac{\cos\varphi}{\sqrt{1+\sin\varphi}}\end{pmatrix}$ $\begin{cases}\text{για } \varphi=\frac{\pi}{2} \to \begin{pmatrix}1\\0\end{pmatrix}\\ \text{για } \varphi=0 \to \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}1\\1\end{pmatrix}\end{cases}$

Πιθανότητα $|+\rangle_z$: $\frac{1+\sin\varphi}{2}$

(άν $\varphi=\frac{\pi}{2} \to 1$)

ii) για $\lambda = -\frac{\hbar}{2}$

όμοιως προκύπτει: $|-\rangle_n = \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}\frac{-\cos\varphi}{\sqrt{1+\sin\varphi}}\\ \sqrt{1+\sin\varphi}\end{pmatrix}$

(Παρατηρηση: $\varphi=\frac{\pi}{2} \to \begin{pmatrix}0\\1\end{pmatrix}$, $\varphi=0 \to \frac{1}{\sqrt{2}}\begin{pmatrix}-1\\1\end{pmatrix}$)

Πιθανότητα $|+\rangle_z$: $\frac{\cos^2\varphi}{2(1+\sin\varphi)}$

5

$$\sigma_u = \begin{pmatrix} 0 & \lambda - i\mu \\ \lambda + i\mu & 0 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \sigma_u^2 = \begin{pmatrix} \lambda^2+\mu^2 & 0 \\ 0 & \lambda^2+\mu^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \mathbb{1}$$

$$\rightarrow \sigma_u^{2k} = \mathbb{1} \quad \text{και} \quad \sigma_u^{2k+1} = \sigma_u$$

$$e^{ia\sigma_u} = \cos(a\sigma_u) + i\sin(a\sigma_u) =$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^k a^{2k} \sigma_u^{2k}}{(2k)!} + i \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^k a^{2k+1} \sigma_u^{2k+1}}{(2k+1)!}$$

$$= \mathbb{1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^k a^{2k}}{(2k)!} + i\sigma_u \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^k a^{2k+1}}{(2k+1)!} =$$

$$= \mathbb{1}\cos a + i\sigma_u \sin a$$