Linjespektre og Bohrmodellen

→ Balmerserien for H (synlig område) : (Balmer, 1885)

$$\frac{1}{\lambda_n} = R_\infty \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad ; \quad n = 3, 4, 5, 6$$

med $R_\infty \approx 10^7 \ m^{-1}$ (Rydberg-konstanten)

→ Rutherford, 1911:

Exp. med α-partikler (= heliumkjerner, He^{2+}) mot tynn metallfolie gav resultater som tydet på at atomenes positive ladning var samlet i en <u>liten kjerne</u> (med negative elektroner omkring).

Dvs: <u>Ikke</u> i samsvar med Thomsons atom-modell (1897).

→ Plancks kvantehypotese (1900) ; Einstein (1905) :

Strålingsenergi absorberes og emitteres i enheter av $h\nu = hc/\lambda$

Dette danner bakgrunnen for N. Bohrs ideer og postulater ca 1913. [NP 1922]

Bohrs postulater/ideer:

1. Stasjonære tilstander, med bestemte energier.

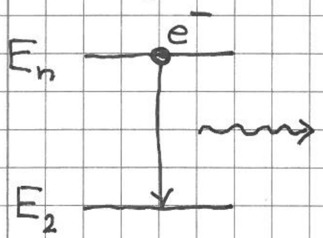
Klassisk: e^- i H-atomet er <u>akselerert</u> i $\vec{E}$-feltet fra kjernen $\Rightarrow$ taper energi i form av EM stråling.

Bohr antok at utstråling er forhindret og energien bevart.

2. Kvantesprang.

Balmer-serien samt Planck og Einsteins ideer

$\Rightarrow$ Bohr antok elektronoverganger mellom diskrete stasjonære energitilstander via absorpsjon eller emisjon av foton.



$$h\nu = h\frac{c}{\lambda} = E_n - E_2 = hc \cdot R_\infty \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right),$$

som antyder energinivåer i H-atomet:

$$E_n = -hcR_\infty/n^2$$
$$\approx -\left(6.6\cdot10^{-34}\cdot 3\cdot10^{8}\cdot 10^{7}/1.6\cdot10^{-19}\right)\,\text{eV}/n^2$$
$$\approx -13.6\ \text{eV}/n^2 \quad (n=1,2,3,\ldots)$$

[Energienheten $1\ \text{Ry} = hcR_\infty \approx 13.6\ \text{eV}$]

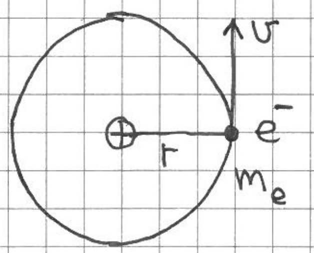
(3) Elektronet i klassiske sirkelbaner rundt kjernen.

Newtons 2. lov, med $F = e^2/4\pi\varepsilon_0 r^2$ og $a = v^2/r$ gir da

$v = \sqrt{e^2/4\pi\varepsilon_0 m_e r}$, $K = e^2/8\pi\varepsilon_0 r$, og total energi

$$E = K + V = e^2/8\pi\varepsilon_0 r - e^2/4\pi\varepsilon_0 r = -e^2/8\pi\varepsilon_0 r$$

(4) Elektronets dreieimpuls er kvantisert.



$$L = |\vec{r} \times \vec{p}_e| = r \cdot m_e v$$

Bohr antok $L = n \cdot \hbar$ $(n = 1, 2, 3, \cdots)$

med $\hbar = h/2\pi \approx 1.05 \cdot 10^{-34}$ Js (Den reduserte Plancks konstant)

Gir baner med radius

$$r_n = n^2 \cdot 4\pi\varepsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2 = n^2 \cdot a_0$$ ($a_0 \approx 0.529$ Å; Bohrradien)

og energinivåer

$$E_n = -\left(m_e e^4 / 32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2\right) / n^2$$

evt

$$E_n = -\frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 / n^2 \qquad (n = 1, 2, 3, \cdots)$$

med

$m_e c^2 \approx 0.511$ MeV (hvileenergien)

$\alpha = e^2/4\pi\varepsilon_0 \hbar c \approx 1/137$ (finstrukturkonstanten)

Gir $R_\infty = m_e e^4 / 8\varepsilon_0^2 h^3 c \approx 10^7$ m^{-1}, som stemmer med Balmers eksperimenter! [R_∞ er målt med ca 15 siffers nøyaktighet!]

Suksess !?   Bare delvis:

- L <u>er</u> kvantisert og prop. med $\hbar$, men $L=0$ i grunntilstanden i H.
- Modellen fungerte mindre bra på andre atomer enn H.

Neste skritt i riktig retning:

Louis de Broglie, 1923 [NP 1929]:

Hvis lys har <u>både</u> bølge- og partikkelegenskaper, bør det samme gjelde for "massive" partikler, som f.eks. elektroner!

For lys gjelder: $E = h\nu = pc$; $p = h\nu/c = h/\lambda$

de Broglie antok dermed at partikler med impuls p og energi E har

$$\boxed{\lambda = h/p \quad , \quad \nu = E/h}$$ de Broglies hypotese

Rimelig nå å anta "stående elektronbølger" i Bohrs sirkelbaner:

$$2\pi r_n = n\lambda \Rightarrow \underline{L_n} = r_n p = \frac{n\lambda}{2\pi} \cdot p = \underline{n\hbar}$$

dvs Bohrs kvantiseringsantagelse 4 !

[... som er <u>feil</u>, pga 3, Bohrs antagelse om klassiske sirkelbaner]

SCHRÖDINGERLIGNINGEN

[PCH 1-3 ; IØ 1-3 ; DJG 1-2]

Vi vet at klassiske mekaniske bølger (transversale bølger på streng og longitudinale lydbølger) og EM bølger beskrives av bølgeligningen

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$$

med løsning(er) $y(x,t) = y(x \pm vt)$, f.eks. harmonisk bølge

$$y(x,t) = A\sin(kx - \omega t) \quad ; \quad k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad \omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi\nu,$$

$v = \lambda/T = \omega/k$ (fasefart),

$v_g = d\omega/dk$ (gruppefart)

Erwin Schrödinger (1925):

Hva slags bølgeligning kan ha de Broglies "partikkelbølger" som løsninger?

Enkleste eksempel:

Fri partikkel med $\vec{v} = v\hat{x}$, impuls $\vec{p} = mv\hat{x}$, dvs energi $E = K = \frac{1}{2}mv^2 = p^2/2m$. (Velger $V = 0$.)

Partikkelens bølgeegenskaper:

$\lambda = h/p \Rightarrow k = 2\pi/\lambda = p/\hbar$

$\nu = E/h \Rightarrow \omega = 2\pi\nu = E/\hbar$

Prøver bølgeløsningen $\Phi(x,t) = \cos\left(\frac{p}{\hbar} x - \frac{E}{\hbar} t\right)$.

Denne $\Phi(x,t)$ kan ikke oppfylle en lineær diff.ligning som inneholder deriverte av Φ mhp x og t, fordi $E = p^2/2m$, og $\partial\Phi/\partial t \sim E \cdot \sin(---)$ mens $\partial^2\Phi/\partial x^2 \sim p^2 \cdot \cos(---)$.

$\Phi(x,t) = \sin\left(\frac{p}{\hbar} x - \frac{E}{\hbar} t\right)$ går like dårlig.

Men kombinasjonen

$$e^{i(px-Et)/\hbar} = \cos\left(\frac{px-Et}{\hbar}\right) + i\sin\left(\frac{px-Et}{\hbar}\right)$$

går bedre, fordi derivasjon av $\exp(---)$ gir $\exp(---)$ tilbake!

$\Rightarrow$ Prøver bølgefunksjonen

$$\Psi(x,t) = e^{i(px-Et)/\hbar}$$

og finner diff.ligning som løses av $\Psi(x,t)$, med betingelsen at $E = p^2/2m$.

Da er

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar}\Psi \quad \text{og} \quad \frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = \left(\frac{ip}{\hbar}\right)^2\Psi = -\frac{p^2}{\hbar^2}\Psi$$

slik at bølgeligningen

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}$$

oppfylles av den plane bølgen $\exp[i(px-Et)/\hbar]$ og samtidig gir $E = p^2/2m$.

Dette er <u>Schrödingerligningen</u> (SL), for (spesialtilfellet) fri partikkel med impuls $\vec{p} = p\,\hat{e}_x$, og energi $E = K = p^2/2m$ (har valgt $V = 0$).

Merk:

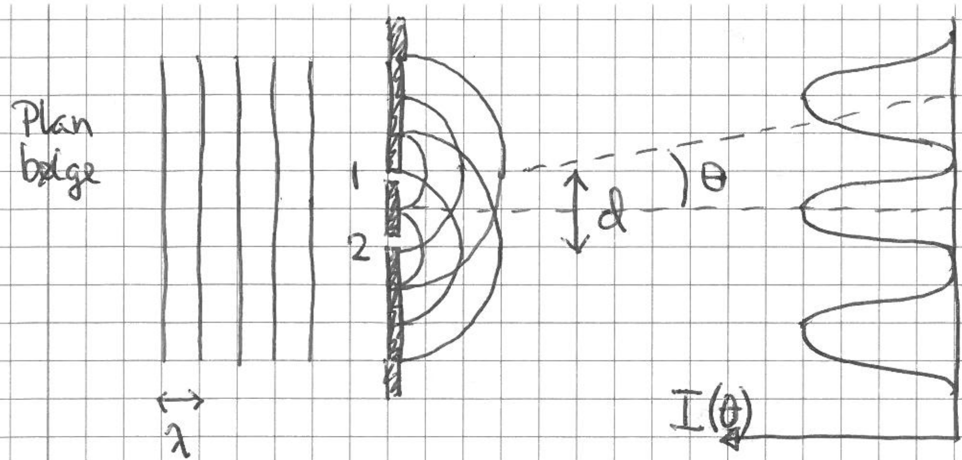
- SL er den <u>enkleste</u> diff.lign. som oppfylles av plane de Broglie-bølger (for fri partikkel; ikke-relativistisk). Og den viser seg å <u>fungere</u> (også for annet enn $V=0$).

- <u>Reelle</u> løsninger er <u>ikke</u> mulig. (Vil gi reell $-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2}$ og imaginær $i\hbar\,\partial\Psi/\partial t$.)

- Fysiske <u>målbare</u> størrelser er <u>reelle</u>. Den <u>komplekse</u> bølgefunksjonen Ψ kan derfor <u>ikke</u> direkte representere en målbar størrelse.

<u>Hvordan</u> skal vi da <u>tolke</u> Ψ?

Dobbeltspalteforsøk med lys (Young, 1802) setter oss på sporet.



$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2$; $I \sim E^2 = |\vec{E}_1 + \vec{E}_2|^2$

Konstruktiv interferens når $\vec{E}_2 \approx \vec{E}_1$:

$$I \sim 4E_1^2 \qquad (d \sin\theta = n\lambda)$$

Destruktiv interferens når $\vec{E}_2 \approx -\vec{E}_1$:

$$I \approx 0 \qquad (d \sin\theta = (n + 1/2)\lambda)$$

Men: Med ett og ett foton mot dobbeltspalten fås tilfeldige treff på skjermen! Først etter svært mange fotontreff oppnås interferensmønsteret $I(\theta)$.

Dvs: $I(\theta)$ tilsvarer sannsynlighetsfordelingen for hvor enkeltfotoner vil treffe skjermen.

Max Born, 1926, trolig inspirert av dette: [NP 1954]

$|\Psi(x,t)|^2 dx$ = sannsynligheten for å finne partikkelen mellom x og $x+dx$ ved tidspunktet t

$\Rightarrow |\Psi(x,t)|^2$ = sannsynlighetstettheten

Normering: $\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,t)|^2 dx = 1$ (Må jo være et eller annet sted!)

Bølgepakker

Planbølgen for fri partikkel, $\Psi(x,t) = e^{i(px-Et)/\hbar}$, gir

$$|\Psi(x,t)|^2 = 1$$

og dermed

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,t)|^2 dx = \infty$$

dvs ikke normerbar ! ["Ψ er ikke kvadratisk integrerbar"]

Kan ikke beskrive en lokalisert partikkel.

Like sannsynlig å finne partikkelen hvor som helst, når impulsen p er veldefinert.

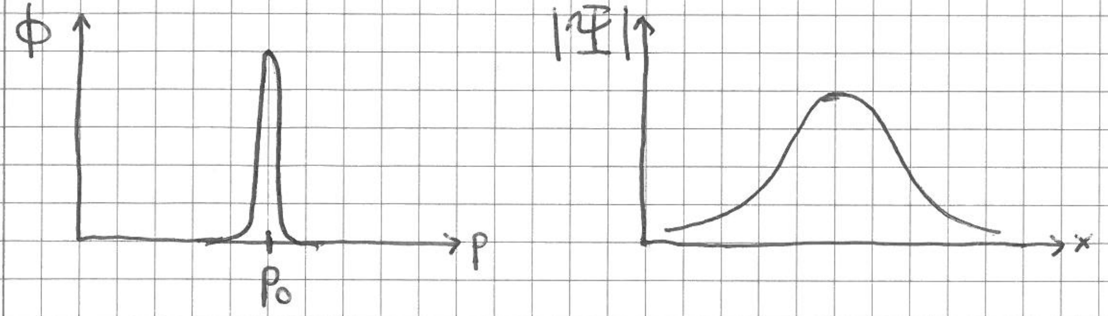
Analogi med lys: Ren harmonisk bølge med $\vec{E}(x,t) = \vec{E}_0 \sin(kx - \omega t)$ har veldefinert bølgelengde $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ og frekvens $\nu = \omega/2\pi$, men strekker seg ut over hele x-aksen.

Partikkelen kan lokaliseres (avgrenses på x-aksen) ved å beskrive den med en sum av plane bølger med ulike impulser:

$$\Psi(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p)\, e^{i(px-Et)/\hbar}\, dp \qquad \text{(Bølgepakke)}$$

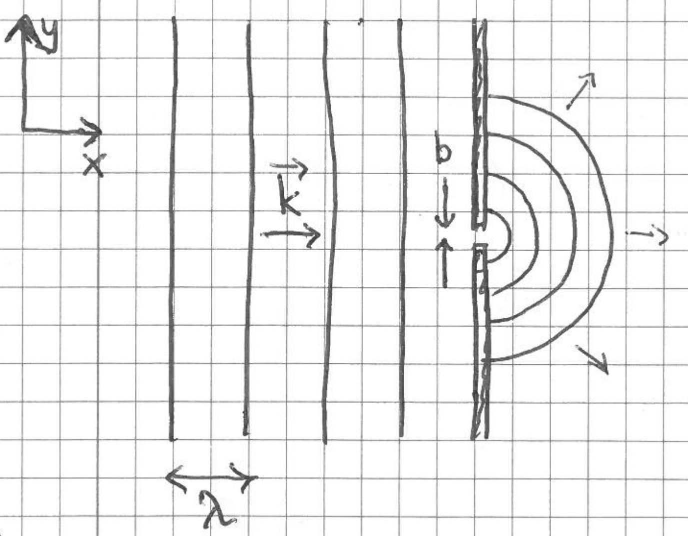
med $|\phi(p)|$ = bidraget til $\Psi(x,t)$ med impuls p.

<u>Skarp</u> $\Phi(p)$ gir <u>bred</u> $\Psi(x,t)$, og omvendt:



Skal senere vise at $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$ (Heisenbergs uskarphetsrelasjon).

Analogi med lys:



Spalte med bredde $\Delta y = b$ gir spredning i bølgetallsvektoren $\vec{k}$ til høyre for skjermen. Til <u>venstre</u> for skjermen er $\Delta y = \infty$ og $\Delta \vec{k} = 0$.

Merk at vi her essensielt snakker om <u>Fourieranalyse</u>:

$$\Psi(x,0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(k) e^{ikx} \, dk \iff \Phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x,0) e^{-ikx} \, dx$$

(med $k = p/\hbar$)

Operatorer, egenfunksjoner og egenverdier

$\frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial}{\partial t}$, $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$, ∇, ∇^2 osv kalles <u>operatorer</u>:

De må <u>operere</u> ("virke") på noe, typisk en <u>funksjon</u>, for å <u>resultere</u> i noe!

Hvis en operator, f.eks $\frac{\partial}{\partial x}$, virker på en funksjon $f(x)$ og gir som resultat <u>samme</u> funksjon ganget med en konstant A, sier vi at $f(x)$ er en <u>egenfunksjon</u> til operatoren $\partial/\partial x$, med tilhørende <u>egenverdi</u> A:

$$\boxed{\underbrace{\frac{\partial}{\partial x}}_{\text{operator}} \; \underbrace{f(x)}_{\text{egenfunksjon}} = \underbrace{A}_{\text{egenverdi}} \; f(x)}$$

Standard notasjon:

$$\hat{A} \; f(x) = A f(x)$$

hatt over A betyr at det er en <u>operator</u>

A uten hatt betyr at A er <u>egenverdien</u> til operatoren $\hat{A}$

Eksempel:

$$\frac{\partial}{\partial x}\cos(px/\hbar) = -(p/\hbar)\sin(px/\hbar)$$

$\Rightarrow \cos(px/\hbar)$ er <u>ikke</u> en egenfunksjon til operatoren $\partial/\partial x$

$$\frac{\partial}{\partial x} e^{ipx/\hbar} = (ip/\hbar)\, e^{ipx/\hbar}$$

$\Rightarrow e^{ipx/\hbar}$ <u>er</u> en egenfunksjon til $\partial/\partial x$,

med egenverdi $ip/\hbar$

(*) $$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} e^{i(px-Et)/\hbar} = \frac{\hbar}{i}\cdot\frac{ip}{\hbar} e^{i(px-Et)/\hbar} = p\, e^{i(px-Et)/\hbar}$$

$\Rightarrow$ Planbølgen $\Psi(x,t) = e^{i(px-Et)/\hbar}$, som beskriver en fri partikkel med veldefinert impuls p, er en egenfunksjon til operatoren $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$ med egenverdi lik nettopp impulsen p

$\Rightarrow$ Svært naturlig å kalle $\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$ for en <u>impulsoperator</u>, og skrive

$$\boxed{\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}}$$

<u>Egenverdiligningen</u> (*) kan da skrives slik:

$$\boxed{\hat{p}\,\Psi = p\,\Psi}$$

For fri partikkel: $E(p) = p^2/2m$

$\Rightarrow$ Vi prøver operatoren $\frac{1}{2m}\hat{p}^2 = \frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} e^{i(px-Et)/\hbar} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left(\frac{ip}{\hbar}\right)^2 e^{i(px-Et)/\hbar}$$
$$= \frac{p^2}{2m} e^{i(px-Et)/\hbar}$$
$$= E \; e^{i(px-Et)/\hbar}$$

$\Rightarrow$ Naturlig å kalle $\hat{E} = \hat{p}^2/2m = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ for en <u>energioperator</u>, fordi egenverdien er energien E.

Energien kalles gjerne <u>Hamiltonfunksjonen</u> H.

$\Rightarrow$ Vi lar $\hat{E} \rightarrow \hat{H}$ = <u>Hamiltonoperatoren</u>.

For fri partikkel (med $V=0$): $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$

Som ventet endres lite dersom $V = V_0$ = konstant $\neq 0$.

Da er $E = K + V = p^2/2m + V_0$, og plan bølge,

$$\Psi(x,t) = e^{i(px-Et)/\hbar}$$

er fortsatt egenfunksjon til Hamiltonoperatoren

$$\hat{H} = \hat{p}^2/2m + V_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_0 ,$$

med egenverdi $E = p^2/2m + V_0$.

SL blir nå

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_0\right)\Psi = \hat{H}\Psi$$

Oppskrift for å finne $\hat{H}$: (i en dimensjon)

- Uttrykk klassisk energi, $K + V$, ved posisjonskoordinat(er) og impuls(er)
- Erstatt p med $\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x}$

Hvordan beskrive partikkel påvirket av kraft F?

Eks: e^- i H-atom, $F = e^2/4\pi\varepsilon_0 r^2$, $V(r) = -e^2/4\pi\varepsilon_0 r$

Nå er $\vec{p}$ ikke lenger veldefinert, og generelt heller ikke $p = |\vec{p}|$, og dermed ikke $\lambda = h/p$.

$\Rightarrow$ Argumentasjonen fra harmonisk de Broglie-bølge til bølgeligning blir mindre plausibel!

[Dog: Med konstant $r = |\vec{r}|$ er $p = |\vec{p}|$ veldefinert for e^- i H-atomet, og dermed også $\lambda = h/p$.]

$\Rightarrow$ Ikke åpenbart, men naturlig, for Schrödinger å prøve samme ligning som med V = konstant:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\Psi$$

... som skulle vise seg å fungere !!

Generalisering til 3D:

$p_x \to \vec{p}$; $\hat{p}_x \to \hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i}\nabla$; $V(x) \to V(\vec{r})$

$$\Rightarrow \boxed{i\hbar\, \partial\Psi/\partial t = \left[-(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Psi}$$

SL i 3D