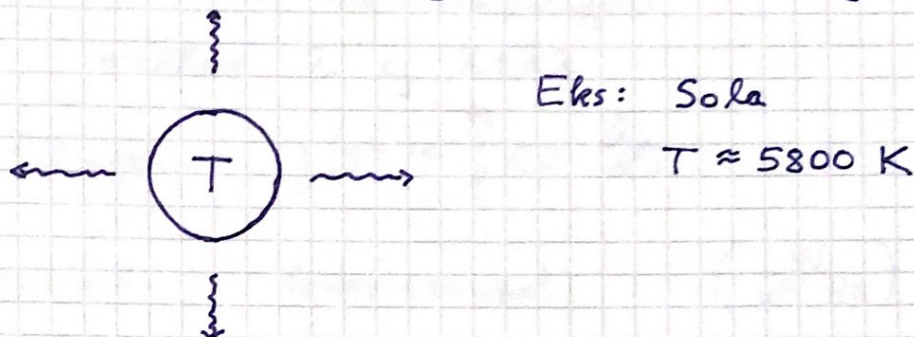


Plancks strålingslov

①

[PCH 1.2 ; DFG 5.45 ; IØ 1.1]

Legeme med temperatur T sender ut (emitterer) energi i form av elektromagnetiske (EM) bølger:



$j(T)$ = utstrålt effekt pr flateenhet (W/m^2)

Skyldes akselererte ladninger i legemet (elektroner og protoner); disse vil ifølge Maxwells ligninger sende ut EM bølger.

Josef Stefan (1877): $j \sim T^4$

(og lab TFY4165)

(og Ludwig Boltzmann; termodynamisk teori 1884)

Emittert intensitet $j(T)$ består av ulike bølgelengder λ , evt ulike frekvenser $\nu = c/\lambda$, med

$$c = 299\,792\,458 \text{ m/s,}$$

lysfarten i vakuum.

Bølglengdefordelingen: $j(\lambda) = \int_0^\lambda d\lambda \frac{dj}{d\lambda}$ (2)

$\frac{dj}{d\lambda}$ = intensitet pr bølglengdeenhet $\left(\frac{W}{m^2 \cdot m}\right)$

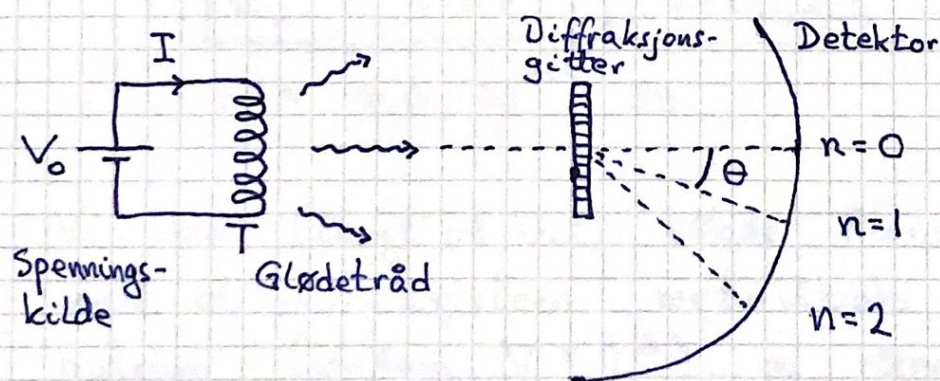
$\Rightarrow \frac{dj}{d\lambda} \cdot d\lambda$ = intensitet med bølglengder mellom λ og $\lambda + d\lambda$

Frekvensfordelingen: $j(\nu) = \int_0^\nu d\nu \frac{dj}{d\nu}$

$\frac{dj}{d\nu}$ = intensitet pr frekvensenhet $\left(\frac{W}{m^2 \cdot Hz}\right)$

$\Rightarrow \frac{dj}{d\nu} \cdot d\nu$ = intensitet med frekvenser mellom ν og $\nu + d\nu$

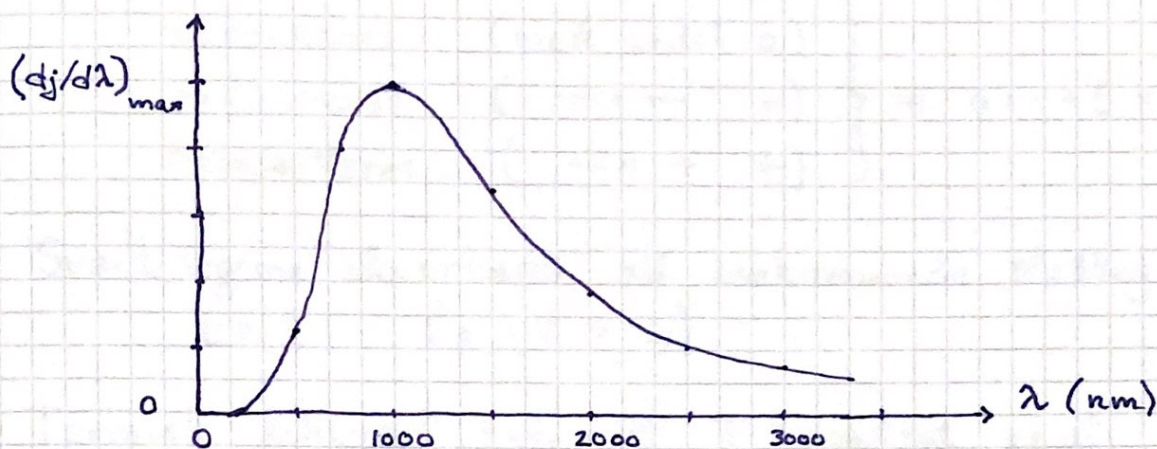
Både $dj/d\lambda$ og $dj/d\nu$ er funksjoner av hhv (λ, T) og (ν, T) . Kan måles:



Med f.eks. 1. orden ($n=1$): Mål $dj/d\lambda$ vs θ .

Deretter gir $\lambda = d \sin \theta$ $dj/d\lambda$ som funksjon av λ .
(d = spalteavstanden i diffraksjonsgitteret)

"Typisk" resultat (shimadzu.com, halogenlampe med wolframtråd, $T = 3000\text{ K}$) : ③



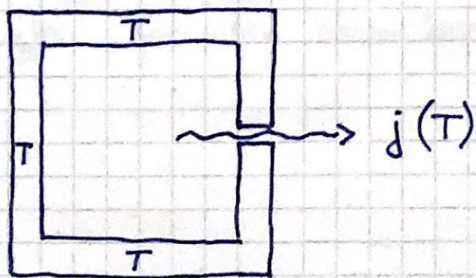
Max Planck (1900, NP1918) fikk samsvar med slike eksperimentelle kurver med sin kvantehypotese :

EM stråling med frekvens ν har bare energiene

$$E_n = n \cdot h\nu \quad ; \quad n=0,1,2,3,\dots$$

$$h \approx 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Vi skal (langt på vei) utlede Plancks strålingslov med et modellsystem, metallboks med kubisk hulrom (volum $V = L^3$), og etter hvert med et lite hull i veggene :



Dette er (praktisk talt) et svart legeme.

Hva er et svart legeme?

(4)

EM stråling som treffer et legeme kan

absorberes	(med andel a)	} $\Rightarrow a + r + t = 1$
reflekteres	(— " — r)	
transmitteres	(— " — t)	

Svart legeme absorberer all innkommende stråling:
 $a = 1$ ($r = t = 0$)

Termisk likevekt betyr at $T = \text{konstant}$ og at legemets indre energi er konstant. Da må legemet emittere like mye energi som det absorberer (for enhver bølgelengde). Dvs, et svart legeme har emisjonseffektivitet $e = a = 1$.

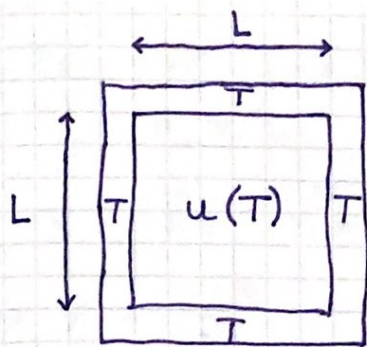
Sammenhengen $e = a$ må gjelde i termisk likevekt også for reelle legemer, med absorpsjonseffektivitet $a < 1$.

Eksempler:

Polert metallplate $a \approx 0.1$

Malt overflate $a \approx 0.9$ (alle farger)

Hulrom med liten åpning inn/ut: $a \approx 1$,
fordi stråling inn har liten sjanse for å slippe ut igjen før den absorberes i hulrommets vegger.



(5)

$u(T)$ = strålingsenergi pr
volumenhet i hulrommet,
i termisk likevekt med veggene
(volum $V = L^3$)

$$u(T) = \int_0^{\infty} d\nu \frac{du}{d\nu} \quad ; \quad \frac{du}{d\nu} = \text{hulromsenergi pr} \\ \text{volum- og frekvensenhet}$$

$$\frac{du}{d\nu} = \frac{1}{V} \frac{dU}{d\nu} = \frac{1}{V} \frac{\langle E \rangle \cdot dN}{d\nu}$$

$\langle E \rangle$ = midlere energi pr "svingemode"

dN = antall svingemoder mellom ν og $\nu + d\nu$

$\frac{dN}{d\nu}$ = svingemoder pr frekvensenhet = tilstandstettheten

Svingemoder: Stående EM bølger som oppfyller
Maxwells ligninger (i vakuum, $\nabla \cdot \vec{E} = 0$ osv)
inkl. grensebetingelser for elektrisk felt $\vec{E}$ og
magnetfelt $\vec{B}$ på hulrommets vegger.

Analogt med stående bølger på streng med lengde L :



$$\lambda = 2L, L, \frac{2}{3}L, \dots \Rightarrow k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\pi}{L}, \frac{2\pi}{L}, \frac{3\pi}{L}, \dots$$

$$\nu = \frac{v}{\lambda} = \frac{v \cdot k}{2\pi} = \frac{v}{2L}, \frac{v}{2L} \cdot 2, \frac{v}{2L} \cdot 3, \dots$$

= strengens resonansfrekvenser (v = bølgefarten)

For vårt hulrom:

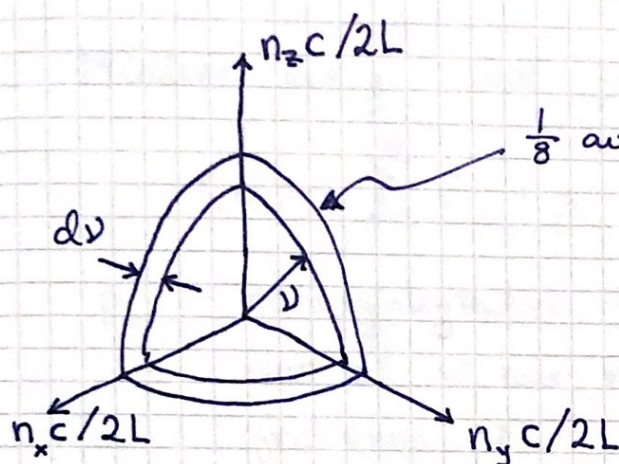
(6)

$$k_x = n_x \pi / L, \quad k_y = n_y \pi / L, \quad k_z = n_z \pi / L; \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

$$k = |\vec{k}| = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} = \frac{\pi}{L} \cdot \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

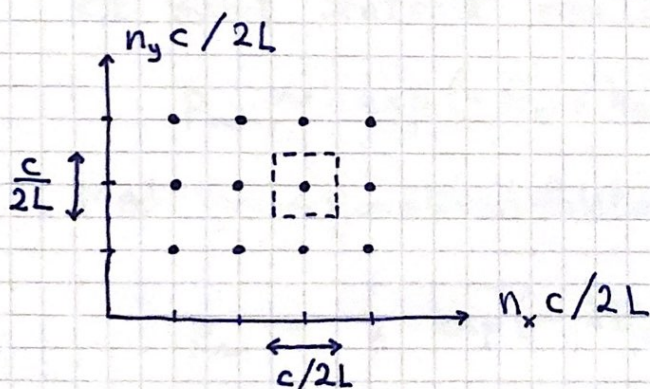
$$\Rightarrow \nu = \frac{c \cdot k}{2\pi} = \frac{c}{2L} \cdot \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

= svingemodenes frekvenser, tilsvarer punkter i rom med akser $n_x c/2L$, $n_y c/2L$, $n_z c/2L$



$\frac{1}{8}$ av kuleskall, volum:

$$dV_\nu = \frac{1}{8} \cdot 4\pi \nu^2 \cdot d\nu$$



En frekvensverdi pr
volum $(c/2L)^3$ i
dette frekvensrommet

EM bølger er transversale bølger ($\vec{E}, \vec{B} \perp \vec{k}$)
med to uavhengige polarisasjonsretninger

$\Rightarrow$ 2 tilstander pr volum $(c/2L)^3$

$$\Rightarrow \frac{dN}{dV_\nu} = \frac{2}{(c/2L)^3} = \frac{16V}{c^3} = \frac{dN}{\frac{\pi}{2} \nu^2 d\nu}$$

Dermed:

(7)

$$\frac{du}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \langle E \rangle$$

Som ventet er antall tilstander pr frekvens- og volumenhet,

$$\frac{dN}{V \cdot d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3},$$

uavhengig av det valgte modellsystemet.

Midlere energi ved frekvens ν er (selvsagt!?)

$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} E_n \cdot P_n \quad ; \quad E_n = n \cdot h\nu$$

P_n = sannsynligheten for at $E = E_n = n \cdot h\nu$,
dvs at vi har n "strålingskvant" med
frekvens ν

Et svært sentralt resultat fra statistisk mekanikk:

$$P_n \sim \exp(-E_n/k_B T) \quad ; \quad \text{Boltzmann-faktoren}$$

Med proporsjonalitetsfaktoren inkludert:

$$P_n = \frac{1}{Z} \exp(-\beta E_n) \quad ; \quad \beta \equiv 1/k_B T$$

k_B = Boltzmanns konstant

$$\equiv 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad (\text{siden 20.05.19})$$

Total sannsynlighet er alltid lik 1, dvs

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = 1$$

Dermed :

(8)

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \text{partisjonsfunksjonen}$$

(evt. tilstandssummen, tysk: Zustandsum)

[Kommentar: Kvalitativt rimelig at $p(E)$ øker med økende temperatur. Da er muligheten større for å få tilført energi fra omgivelsene.]

Med $E_n = nh\nu$ blir det lett å regne ut Z :

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp(-\beta h\nu n) = 1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x}$$

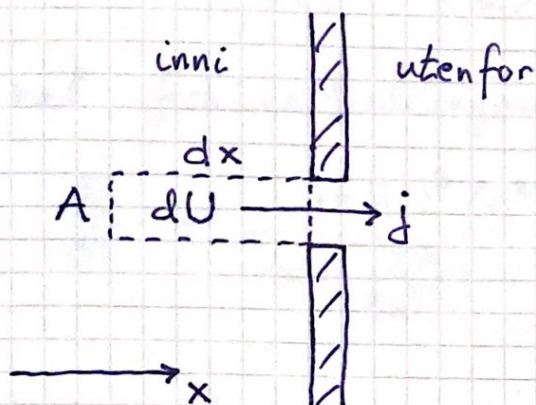
med $x = \exp(-\beta h\nu)$. Midlere energi er da:

$$\begin{aligned}\langle E \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z} \left(-\frac{d}{d\beta} \right) \sum_n e^{-\beta E_n} \\ &= -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = -\frac{d}{d\beta} \ln Z = -\frac{d}{d\beta} \ln \frac{1}{1-e^{-\beta h\nu}} \\ &= +\frac{d}{d\beta} \ln (1 - e^{-\beta h\nu}) \\ &= (1 - e^{-\beta h\nu})^{-1} \cdot (-e^{-\beta h\nu}) \cdot (-h\nu) \\ &= \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}\end{aligned}$$

Dermed er kulromsenergitettheten pr frekvensenhet:

$$\frac{du}{d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}$$

Finner deretter emittert intensitet j gjennom (9)
et lite hull i veggen:



$$dU = u \cdot dV = u \cdot A \cdot dx$$

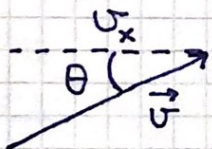
= strålingsenergi i

volumet $dV = A \cdot dx$

like innenfor hullet;

50% på vei mot høyre

$$\Rightarrow j = \frac{1}{2} \left\langle \frac{dU}{A \cdot dt} \right\rangle = \frac{1}{2} \left\langle \frac{u A dx}{A dt} \right\rangle = \frac{u}{2} \left\langle \frac{dx}{dt} \right\rangle = \frac{u}{2} \langle v_x \rangle$$



$$|\vec{v}| = c ; \quad v_x = c \cdot \cos \theta$$

$$0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2} ; \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

$$\langle v_x \rangle = \frac{\iint v_x d\Omega}{\iint d\Omega} ; \quad d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$$

$$= c \cdot \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta} = \frac{c}{2}$$

$$\left[\begin{array}{l} \int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta = \left| -\cos \theta \right|_0^{\pi/2} = 1 \\ \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta = \left| \frac{1}{2} \sin^2 \theta \right|_0^{\pi/2} = \frac{1}{2} \end{array} \right]$$

$$\Rightarrow j = \frac{c}{4} u \quad \text{og dermed} \quad \frac{dj}{dv} = \frac{c}{4} \frac{du}{dv}$$

Konklusjon: Strålingsintensitet fra svart legeme med absolutt temperatur T er

$$j(T) = \int_0^{\infty} d\nu \frac{dj}{d\nu}$$

med frekvensfordelingen

$$\frac{dj}{d\nu} = \frac{2\pi h \nu^3 / c^2}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}$$

Plancks
strålingslov

$$h \equiv 6.62607015 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

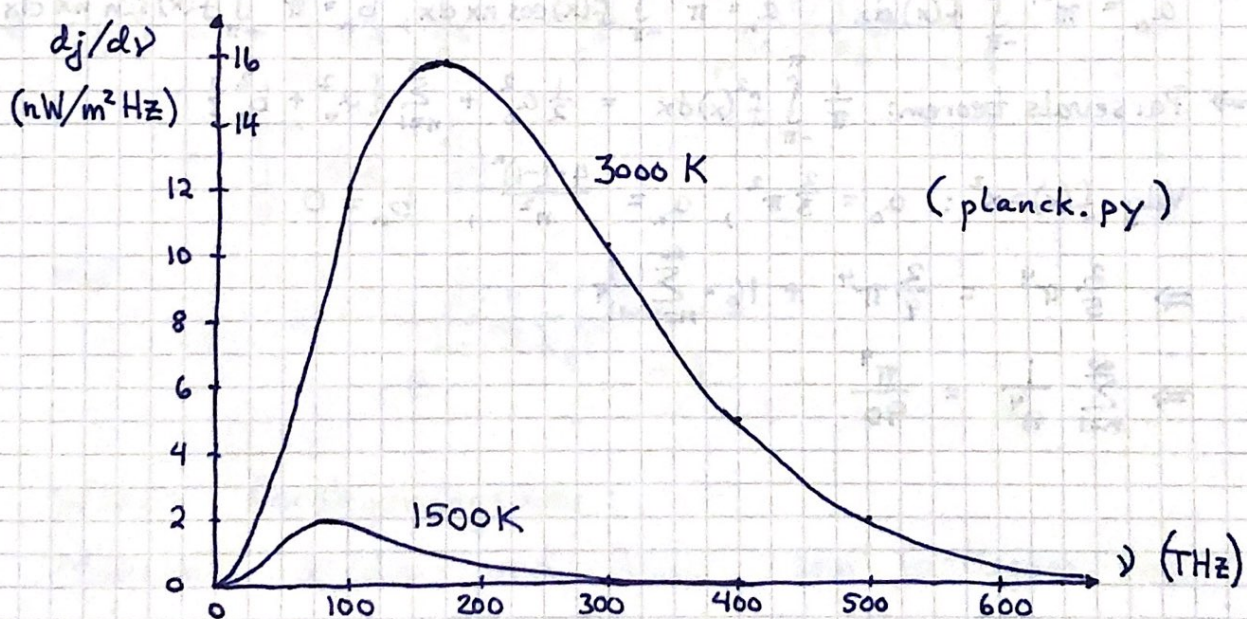
(Plancks konstant)

$$c \equiv 299792458 \text{ m/s}$$

(Lysfarten i vakuum)

$$k_B \equiv 1.380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

(Boltzmanns konstant)



- Ser at $j(T)$ øker raskt når T økes
- Ser at ν som gir max $\frac{dj}{d\nu}$ øker med T

Dette er hvor Stefan-Boltzmanns lov og Wiens forskyvningslov

(11)

Stefan - Boltzmanns lov:

Smal sak nå å vise at $j(T) \sim T^4$. Med dimensjonsløs $x = h\nu/k_B T$ er $\nu^3 d\nu = (k_B T/h)^4 x^3 dx$

$$\Rightarrow j(T) = \frac{2\pi h}{c^2} \left(\frac{k_B T}{h}\right)^4 \underbrace{\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}}_{= \pi^4/15}$$

$$\Rightarrow j(T) = \sigma T^4; \quad \sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^2} \approx 5.67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 \cdot K^4}$$

Bølglengdefordelingen:

Fra $c = \lambda \nu$ følger $\nu = c/\lambda$ og $d\nu = (-c/\lambda^2) d\lambda$

$$\begin{aligned} \Rightarrow j(T) &= - \int_0^\infty d\lambda \cdot \frac{c}{\lambda^2} \cdot \frac{2\pi h}{c^2} \cdot \frac{(c/\lambda)^3}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1} \\ &= \int_0^\infty d\lambda \frac{dj}{d\lambda} \end{aligned}$$

med

$$\frac{dj}{d\lambda} = \frac{2\pi h c^2 / \lambda^5}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1}$$

Wiens forskyvningslov:

Maksimal $dj/d\lambda$ ved $\lambda_{\max}$, som fastlegges ved

$$\frac{d}{d\lambda} \left(\frac{dj}{d\lambda} \right) = 0. \quad \text{Gir: } \lambda_{\max} \cdot T \approx 2898 \mu m \cdot K$$

Tilsvarende: Max $dj/d\nu$ ved $\nu_{\max}$ gitt ved

$$\frac{d}{d\nu} \left(\frac{dj}{d\nu} \right) = 0. \quad \text{Gir } \nu_{\max} / T \approx 5.876 \cdot 10^{10} \text{ Hz/K}$$

(12)

Klassisk grense og ekvipartisjonsprinsippet:

Hvis $k_B T \gg h\nu$, dvs termisk energi mye større enn avstanden mellom de kvantiserte energinivåene, er strålingsspektret praktisk talt kontinuerlig. Da forsvinner effekter knyttet til kvantisering.

$$h\nu \ll k_B T \Rightarrow e^{h\nu/k_B T} - 1 \approx 1 + \frac{h\nu}{k_B T} - 1 = \frac{h\nu}{k_B T}$$

$$\Rightarrow \frac{dj}{d\nu} \approx \frac{2\pi h \nu^3 / c^2}{h\nu / k_B T} = \frac{2\pi k_B T}{c^2} \cdot \nu^2$$

$$\text{og } \frac{du}{d\nu} \approx \frac{8\pi k_B T}{c^3} \cdot \nu^2 \quad (\text{Rayleigh-Jeans lov})$$

Vi hadde (s.5) $\frac{du}{d\nu} = \frac{1}{V} \frac{\langle E \rangle \cdot dN}{d\nu}$, og fra elmag (FY1003) er energitettheten i et EM felt

$$u = u_E + u_B = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2$$

Ekvipartisjonsprinsippet (mer om det i TFY4165): Et kvadratisk ledd i energifunksjonen gir et bidrag $\frac{1}{2} k_B T$ til midlere energi, pr partikkel eller (som her) svingemode.

Her: 2 kvadratiske ledd, $\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2$ og $\frac{1}{2\mu_0} B^2$, slik at $\langle E \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T$

$$\Rightarrow \frac{du}{d\nu} = \frac{1}{V} \frac{\langle E \rangle \cdot dN}{d\nu} \stackrel{s.7}{=} \frac{8\pi \nu^2}{c^3} \cdot \langle E \rangle = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \cdot \nu^2,$$

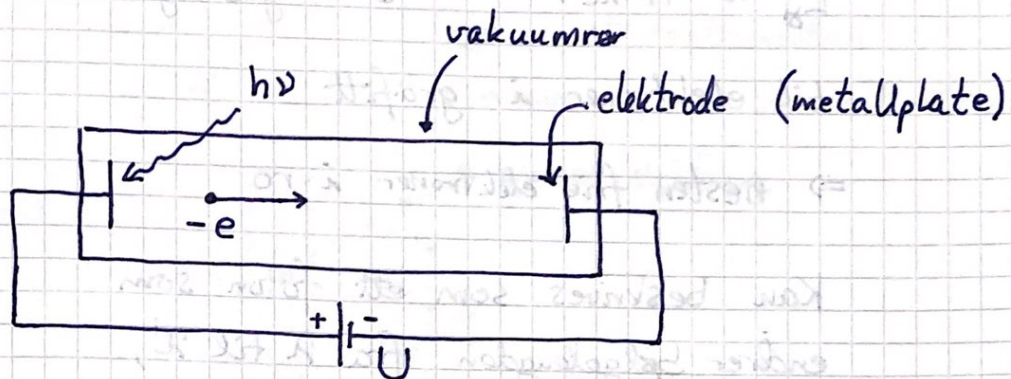
det samme som med Planck i grensen $h\nu/k_B T \ll 1$.

Bra: Klassisk fysikk og kvantefysikk "henger sammen"!

Fotoelektrisk effekt [PCH 1.3; IØ 1.2]

(13)

Einstein (1905, NP 1921)



EM strålingsenergi kvantisert i enheter $h\nu$

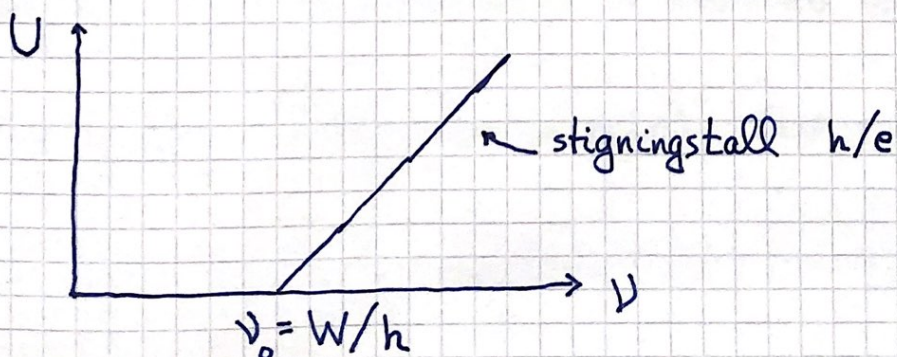
⇒ Elektron i metallet kan bare absorbere hele energien $h\nu$

W = minste energi som løsnir elektron fra metalloverflaten = frigjøringsarbeid (work function)

⇒ Bare $h\nu > W$ kan løsnir elektroner, som får kinetisk energi $K = h\nu - W$ (energibevarelse)

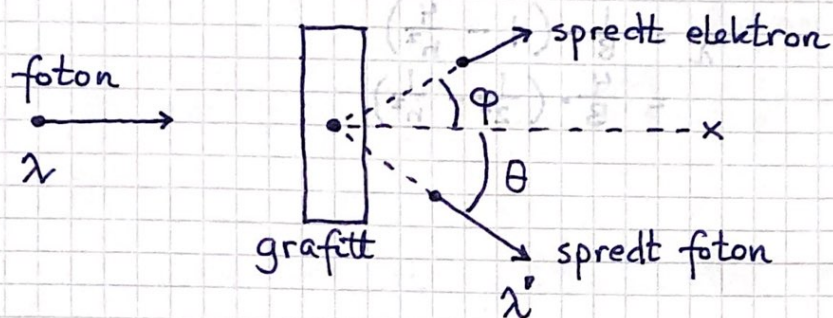
Motspenning (Terskelspanning) $U = K/e$
vil hindre strøm i kretsen.

$$\Rightarrow U(\nu) = \frac{h\nu - W}{e} = \frac{h}{e}(\nu - \nu_0)$$



Comptoneffekten og grunnleggende relativistisk mekanikk [PCH 1.4 ; IØ 1.3]

Kollisjon mellom to partikler, et røntgenfoton (masse = 0) og et elektron (masse m_e) essensielt i ro:

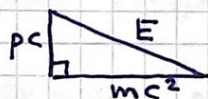


Relativistisk mekanikk: $(\gamma = (1 - v^2/c^2)^{-1/2})$

$$\vec{p} = \gamma m \vec{v}, \quad E = \gamma mc^2 = E_0 + K, \quad E_0 = mc^2$$

$$K = E - E_0 = (\gamma - 1) mc^2 \quad \left[\overset{v \ll c}{\approx} \frac{1}{2} mv^2 \right]$$

$$E^2 = (pc)^2 + (mc^2)^2$$



Foton:

$$m = 0, \quad E = h\nu = pc \Rightarrow p = h\nu/c = h/\lambda$$

Energi- og impulsbevarelse i kollisjonen gir

$$\lambda' = \lambda + \lambda_c \cdot (1 - \cos \theta)$$

med $\lambda_c = h/m_e c \approx 0.024 \text{ \AA} = \text{elektronets Comptonbølglengde}$

[A.H. Compton (1923, exp. og teori) (NP1927)]

Bohrs atommodell [IØ 1.4]

Bohr (1913, NP 1922) kjente til:

- Elektronet (J.J. Thomson 1897, NP 1906).
- Atomkjernen (E. Rutherford 1911)
- Balmerserien for H-atomet (J. Balmer 1885)

$$\lambda_n = B \cdot \frac{n^2}{n^2 - 2^2} \quad \text{evt.} \quad \frac{1}{\lambda_n} = \frac{4}{B} \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 3, 4, 5, 6$$

$$B \approx 364.5 \text{ nm}$$

- Kvantisert strålingsenergi (Planck 1900, Einstein 1905)

Bohr antok:

- Elektronet beveger seg i klassiske baner rundt kjernen med bestemte energier; såkalte stasjonære tilstander.
- Elektronet kan foreta kvantesprang mellom de stasjonære tilstandene, ved hjelp av absorpsjon eller emisjon av et strålingskvant med energi hc/λ
- Elektronet har kvantisert dreieimpuls

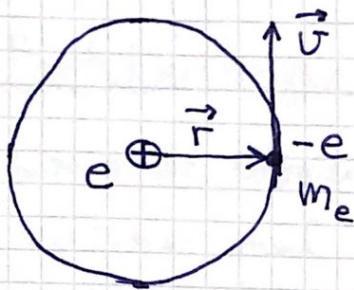
$$L = |\vec{L}| = |\vec{r} \times \vec{p}| = n\hbar; \quad n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

$$\hbar = h/2\pi \approx 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

Vi skal se at dette gir samsvar med Balmerserien, og med Lymanserien (T. Lyman 1906 - 1914)

$$\lambda_n^{-1} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad R = \frac{4}{B}; \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

Dvs: Gir energiverdier $-hcR/j^2$; $j = 1, 2, 3, 4, \dots$



(16)

$$F = m_e a \quad \text{med} \quad a = v^2/r,$$

$$F = e^2/4\pi\epsilon_0 r^2 \quad \text{og} \quad V = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$$

gir:

$$K = \frac{1}{2} m_e v^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad \text{slik at} \quad E = K + V = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}$$

$$\text{Kvantisert} \quad L_n = r \cdot m_e v = n\hbar \quad \text{gir nå}$$

$$\cancel{m_e} \quad r^2 m_e^2 \cdot \underbrace{\frac{e^2/4\pi\epsilon_0 m_e r}{v^2}} = n^2 \hbar^2$$

dvs baner med radius

$$r_n = n^2 \cdot 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2 = n^2 \cdot a_0 \quad ; \quad n=1, 2, 3, 4, \dots$$

Bohr - radien:

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2 \approx 0.529 \text{ \AA}$$

Mulige energier for elektronet:

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} \approx -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$$

$$= -\frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 / n^2$$

$$\text{Finstrukturkonstanten: } \alpha = e^2/4\pi\epsilon_0 \hbar c \approx 1/137$$

Ioner med ett elektron og Z protoner: He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} , ...

$$e^2 \rightarrow Ze^2 \quad \text{i} \quad F, V, K, E \quad \text{og} \quad r$$

$$\Rightarrow r_n = n^2 a_0 / Z$$

$$E_n = -13.6 \text{ eV} \cdot Z^2 / n^2 = -\frac{1}{2} (Z\alpha)^2 m_e c^2 / n^2$$

$\Rightarrow$ Ikke-relativistisk beregning er OK for små Z-verdier;
da er $|E_n| \ll m_e c^2$

Partikkelbølger [PCH 1.5; DFG 1.6; IØ 1.5, 1.6]

(17)

Louis de Broglie (1923, NP 1929) foreslo at partikler med masse - i likhet med masseløse partikler (fotoner) - har både partikkel- og bølgeegenskaper.

For fotoner:

$$E = h\nu = pc ; c = \lambda\nu \Rightarrow \boxed{\lambda = \frac{h}{p} \text{ og } \nu = \frac{E}{h}}$$

Gjelder altså også for elektroner, protoner, nøytroner, atomer, molekyler. (de Broglies hypotese)

Partiklers termiske de Broglie - bølgelengde:

$$\begin{aligned} p_{\text{rms}} &= \sqrt{\langle p^2 \rangle} = \sqrt{\langle p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \rangle} \\ &= \sqrt{2m \langle K_{\text{trans}} \rangle} \\ &= \sqrt{2m \cdot 3 \cdot \frac{1}{2} k_B T} \end{aligned}$$

ifølge ekvipartisjonsprinsippet: $\frac{1}{2} k_B T$ pr (kvadratiske) frihetsgrad.

Dermed er

$$\lambda = h/p_{\text{rms}} = h/\sqrt{3mk_B T}$$

en typisk (midlere) bølgelengde for ~~part~~ en gass med partikler med masse m ved temperatur T.

Eks (30.05.18 oppg 2): Gass med Na_2 -molekyler ved 770°C .

$$m = 2 \cdot 23u = 46 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}, T = 1043 \text{ K}$$

$$\Rightarrow \lambda = 1.1 \cdot 10^{-11} \text{ m} = 0.11 \text{ \AA} \quad (\text{omt } 11 \text{ pm})$$

Schrödingerligningen

(18)

[PCH 1-3 ; DFG 1-2 ; IØ 1-3]

E. Schrödinger 1925, NP 1933 (delt med P. Dirac)

Hva slags bølgeligning kan beskrive de Broglies partikkelbølger?

Først: Repetisjon av grunnleggende klassisk bølgefysikk.

Bølgeligningen

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{v_f^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \quad \left[3D: \nabla^2 y = \frac{1}{v_f^2} \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} \right]$$

beskriver mekaniske og E.M. bølger, med
 y = utsving på streng, tetthet eller trykk i fluid,
elektrisk felt $\vec{E}$, magnetfelt $\vec{B}$ etc.

Generell løsning er på formen

$$y(x,t) = y(x \pm v_f t)$$

Spesielt viktig er harmoniske løsninger

$$y(x,t) = A \sin(kx - \omega t) \text{ eller } A \cos(kx - \omega t)$$

Evt. med kompleks representasjon (ikke nødvendig, men ofte hensiktsmessig)

$$y(x,t) = A e^{i(kx - \omega t)}$$

$$e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha ; \quad i = \sqrt{-1}$$

(19)

Bølgestørrelser og relasjoner:

A = amplitude

$k = 2\pi/\lambda$ = bølgetall

$\omega = 2\pi/T$ = vinkel frekvens (T = periode)

$\nu = \omega/2\pi$ = frekvens

$v_f = \lambda/T = \lambda\nu = \omega/k$ = fasehastighet

$v_g = d\omega/dk$ = gruppehastighet

Starter med (ikke-relativistisk; $v \ll c$) fri partikkel med masse m i konstant potensial $V=0$.

Bruker mest mulig 1D framstilling; generaliserer til 3D her og der.

$$E = K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

Ifølge de Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p} \Rightarrow k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi p}{h} = \frac{p}{\hbar}$$

$$\nu = \frac{E}{h} \Rightarrow \omega = 2\pi\nu = \frac{2\pi E}{h} = \frac{E}{\hbar}$$

Med "skarp" (veldefinert) bølgelengde og frekvens prøver vi en harmonisk bølgeløsning

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

Vi finner en passende bølge ligning (diff. ligning) nærmest ved inspeksjon:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = i\hbar \cdot (-iE)/\hbar \cdot e^{i(px - Et)/\hbar} = E \Psi$$

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

Dvs: Naturlig å satse på bølgeligningen

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

for fri partikkel med masse m i potensial $V=0$.

Vi vet fra klassisk mekanikk at valget av nullpunkt for potensialet er uten fysisk betydning.

En fri partikkel i potensialet $V = V_0 = \text{konstant}$ bør da kunne beskrives med samme planbølge

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

Vi deriverer:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = E\Psi = (K+V)\Psi = \left(\frac{p^2}{2m} + V_0\right)\Psi$$

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

Dermed satser vi på bølgeligningen

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

Dersom $\vec{F} = -\nabla V \neq 0$, dvs $V(\vec{r}) \neq \text{konstant}$, er $\vec{p}$ ikke lenger konstant ("skarp").

Schrödinger satset likevel på samme ligning,

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

som er Schrödingerligningen. Viser seg å fungere!

Vi noterer at Ψ må være kompleks! Målbare fysiske størrelser er reelle. Bølgefunksjonen Ψ kan ikke være direkte målbare!

Tolkning av bølgefunksjonen [PCH 1.7; IØ 1.6]

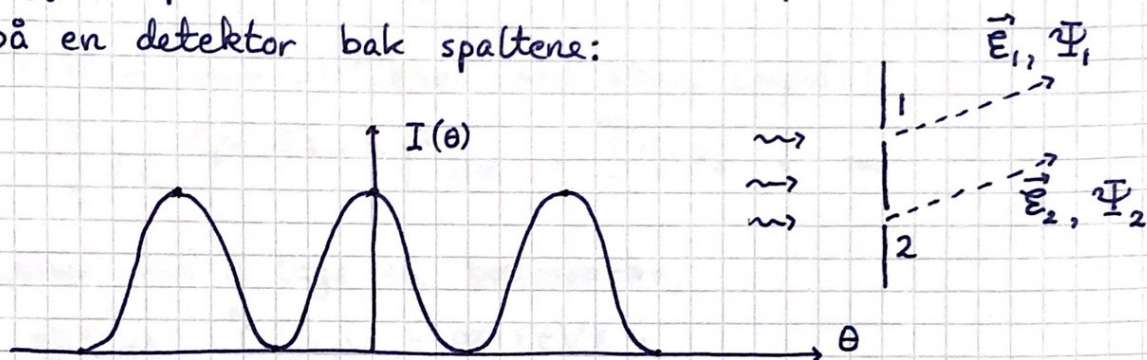
(21)

Vi tenker oss to lignende eksperimenter:

EM bølger (fotoner) sendes mot dobbeltspalte (evt diffraksjons-gitter)

Elektroner

Begge eksperimenter resulterer i et interferensmønster på en detektor bak spaltene:



Med fotoner: $I \sim |\vec{E}|^2 = |\vec{E}_1 + \vec{E}_2|^2$

Med elektroner: $I \sim |\Psi|^2 = |\Psi_1 + \Psi_2|^2$

Selv med lav innkommende intensitet, dvs ett foton eller ett elektron om gangen, oppnås interferens, når mange partikler har truffet detektoren.

Vi tolker derfor $|\vec{E}|^2$ og $|\Psi|^2$ som sannsynlighetsfordelingene for hvor hvor et gitt foton og et gitt elektron vil treffe detektoren.

Max Born (1926, NP 1954):

$dP = |\Psi(x,t)|^2 dx$ = sanns. for å måle partikkelens posisjon mellom x og $x+dx$ ved tid t

(22)

$$\frac{dP}{dx} = |\Psi(x,t)|^2 = \text{sannsk. pr lengdeenhet}$$

$$\text{Normering: } \int dP = 1 \Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x,t)|^2 dx = 1$$

$$[3D: \int |\Psi(\vec{r},t)|^2 d^3r = 1]$$

Bølgepakker og uskarphet [PCH 1.6; D&G 2.4]

Problem med partikkel med skarp impuls:

$$\int_{-\infty}^{\infty} |e^{i(px-Et)/\hbar}|^2 dx = \int_{-\infty}^{\infty} 1 \cdot dx = \infty$$

Løses ved å lage en bølgepakke,

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

dvs en sum av plane bølger med amplitude $\phi(p)dp$.

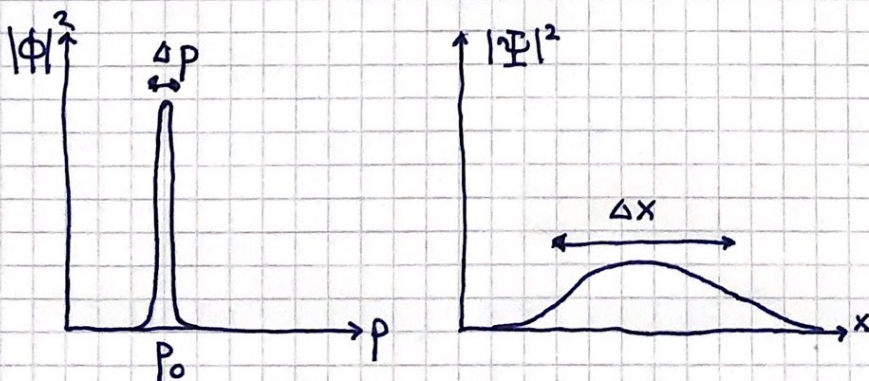
Ved $t=0$:

$$\Psi(x,0) = \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) e^{ipx/\hbar} dp$$

$$\phi(p) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x,0) e^{-ipx/\hbar} dx$$

Fouriertransformasjoner
TMA4120

Smal $|\phi(p)|^2 \Rightarrow$ Bred $|\Psi(x,0)|^2$ og omvendt



Heisenbergs uskarphetsrelasjon: $\Delta x \cdot \Delta p \geq \hbar/2$

Operatorer, egenfunksjoner og egenverdier

[PCH 2.4 ; DFG 3.2 ; IØ 1.7]

$$\begin{array}{ccc} & \nwarrow \text{Egenfunksjon} \nearrow & \\ \hat{A} f(x) & = & A f(x) \\ \uparrow \text{Operator} & & \uparrow \text{Egenverdi; konstant,} \\ & & \text{uavhengig av } x \end{array}$$

Eks: Siden $\frac{\partial}{\partial x} \sin kx = k \cos kx$, er $\sin kx$ ikke en egenfunksjon til operatoren $\partial/\partial x$.

Impulsoperator:

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

Dvs, planbølgen $e^{i(px-Et)/\hbar}$ som beskriver en fri partikkel med impuls p , er egenf. til oper. $(\hbar/i)\partial/\partial x$, med egenv. p . Dermed rimelig å kalle dette en impulsoperator,

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

$$\frac{\hbar}{i} \nabla e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} = \vec{p} e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar}$$

$$\boxed{\vec{\hat{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla}$$

(24)

Operator for kinetisk energi:

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

Samme plane bølge er egenf. til oper. $(-\hbar^2/2m)(\partial^2/\partial x^2)$, med egenv. $p^2/2m = K$. Dermed rimelig å si at

$$\hat{K} = \hat{p}^2/2m = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

er oper. for kinetisk energi.

$$3D: \hat{K} = \hat{\vec{p}}^2/2m = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

Operator for total energi:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_0\right) e^{i(px-Et)/\hbar} = \left(\frac{p^2}{2m} + V_0\right) e^{i(px-Et)/\hbar}$$

Dermed blir $\hat{K} + V_0$ en oper. for energien $E = K + V_0$ for en fri partikkel i konstant potensial V_0 .

Med $V(x) \neq$ konstant er planbølge ikke egenf. til $\hat{K} + V(x)$; andre typer funksjoner vil være egenf.

Oper. for total energi kalles tradisjonelt Hamiltonoperatoren, $\hat{H}$. Dvs, $\hat{H} = \hat{K} + V(x)$ evt. $\hat{H} = \hat{K} + V(\vec{r})$ i 3D. Schrödingerlign. blir nå:

$$i\hbar \partial \Psi / \partial t = \hat{H} \Psi \quad \text{SL}$$

med $\Psi(x,t)$ i 1D og $\Psi(\vec{r},t)$ i 3D.

Stasjonære tilstander og tidsuavhengig Schrödingerligning (TUSL)

[PCH 2.3; DFG 2.1; IØ 1.7.b, 2.1.a, 2.7.a]

Vi skal i dette kurset bare studere tidsuavhengige potensialer V , slik at $\hat{H}$ er uavhengig av t .

Vi prøver produktløsning

$$\Psi(x,t) = \psi(x) \cdot T(t)$$

Innsetting i SL og divisjon med Ψ gir

$$\frac{i\hbar}{T} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{\psi} \hat{H} \psi$$

Begge uttrykk må være lik en og samme konstant, som vi kan kalle E . Da løser vi lett for $T(t)$:

$$\frac{dT}{T} = \frac{E}{i\hbar} dt \Rightarrow T(t) = e^{-iEt/\hbar}$$

Lign. for $\psi(x)$ blir: $\boxed{\hat{H}\psi = E\psi}$ som er den tidsuavh. Schrödingerligningen (TUSL).

$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}$ kalles naturlig nok en stasjonær tilstand siden sannsynlighets tettheten

$$|\Psi|^2 = |\psi(x)|^2$$

er uavhengig av tiden t . Siden $\hat{H}$ er operator for partikkelens energi, tolker vi E som mulige energieigenverdier og $\psi(x)$ som mulige energieigenfunksjoner (evt. energieigenfunksjoner).

TUSL vil ha diskrete egenverdier og/eller kontinuerlige energibånd:



SL og TUSL er lineære ligninger, slik at den generelle løsningen av SL er en vilkårlig lineærkombinasjon av stasjonære løsninger:

$$\Psi(x,t) = \sum_n c_n \Psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} + \int c_E \Psi_E(x) e^{-iEt/\hbar} dE$$

Merk at hvis tilstander med ulike E -verdier bidrar til $\Psi(x,t)$, blir $|\Psi|^2$ tidsavhengig; dvs $\Psi(x,t)$ er da ikke stasjonær.

Partikkel i 1D boks [PCH 3.2; DFG 2.2; IØ 2.1]

(27)

$$V(x) = 0 \text{ for } 0 < x < L ; \quad V = \infty \text{ ellers}$$

Klassisk: $E = K = \frac{1}{2}mv^2$, og alle $E \geq 0$ er tillatt.
 $v = \pm \sqrt{2E/m}$, partikkelen seiler fram og tilbake mellom to harde vegger.

Kvantemekanisk: SL har stasjonære løsninger,

$$\Psi(x,t) = \psi(x) e^{-iEt/\hbar}$$

der $\psi(x)$ og E er hhv egenf. og egenv. til oper.

$$\hat{H} = \hat{K} + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$$

dvs

$$\hat{H} \psi(x) = E \psi(x)$$

Utenfor boksen: $V = \infty \Rightarrow |\psi|^2 = 0$; null sanns. for å finne partikkelen der $V = \infty$.

Inni boksen: $V = 0$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E \psi ; \quad E = K \geq 0$$

$$\Rightarrow \psi'' + k^2 \psi = 0 ; \quad k = \sqrt{2mE}/\hbar$$

Generell løsning: $\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$

Krever naturligvis kontinuerlig sanns. fordeling $|\psi|^2$ og ψ :

$$\psi(0) = 0 \Rightarrow B = 0 \Rightarrow \psi(x) = A \sin kx$$

$$\psi(L) = 0 \Rightarrow \sin kL = 0 \Rightarrow k_n L = n\pi ; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\Rightarrow \text{Kvantisert energi: } E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

Normering av sanns.: $\int_0^L |\Psi_n(x)|^2 dx = 1$

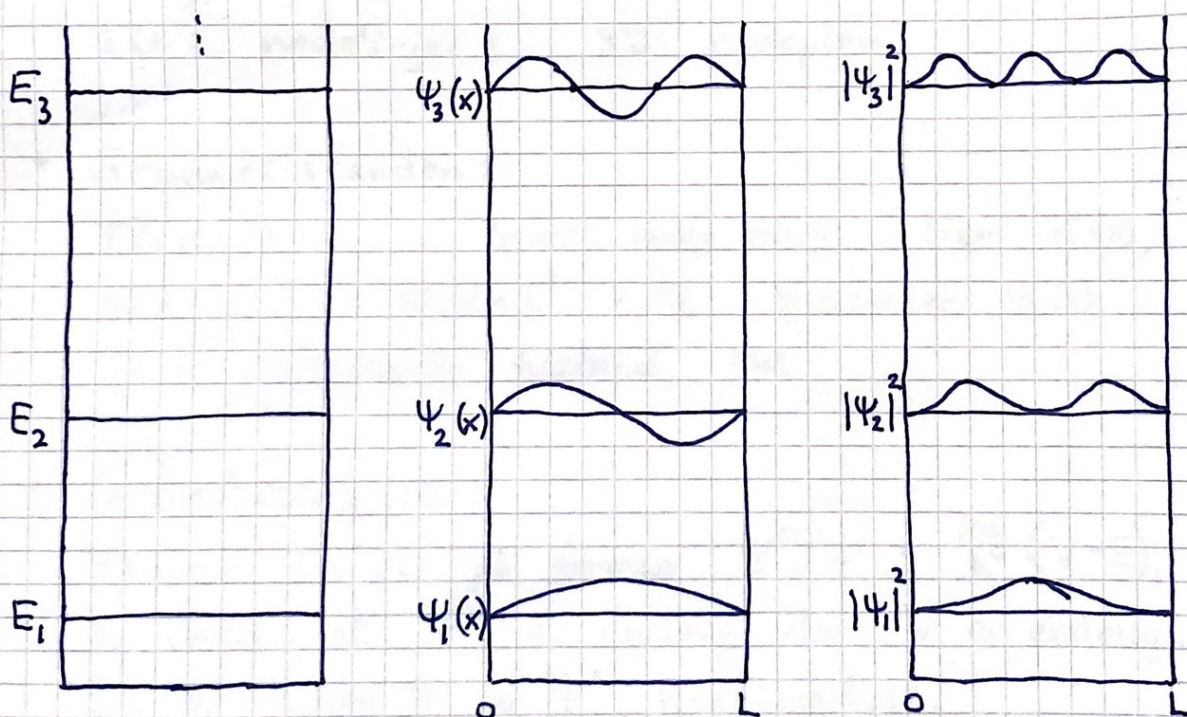
På intervallet $0 < x < L$ har $\sin^2(n\pi x/L)$ n hela perioder og springer mellom 0 og 1, dvs med middelværdi $1/2$. Dermed:

$$|A_n|^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = |A_n|^2 \cdot \frac{L}{2} = 1$$

$$\Rightarrow A_n = \sqrt{\frac{2}{L}} e^{i\beta_n}, \text{ med vilkårlig reell } \beta_n.$$

Da $|\Psi_n|^2$ er uavh. av β_n , velges $\beta_n = 0$, slik at

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$



Vi ser likheten med stående bølger på en streng.

Merknader (med generell gyldighet):

- Symmetri:

Med symmetrisk $V(x)$ må $|\Psi_n|^2$ være symmetrisk, dvs $\Psi_n(x)$ enten symm. eller antisymm. Her er $\Psi_n(x)$ symm. for odde n og antisymm. for like n .

- Nullpunkter:

$\Psi_n(x)$ har $n-1$ nullpunkter. Gjelder generelt for bundne tilstander, dvs $E_n < V(x \rightarrow \pm \infty)$.

[Her kommer de to nullpunktene i $x=0$ og $x=L$ i tillegg pga grensebetingelsene når $V \rightarrow \infty$.]

2D: nodelinjer; 3D: nodeplan

- Grunntilstanden:

Tilstanden med lavest mulig energi. Her $\Psi_1(x)$, med $E_1 = \pi^2 \hbar^2 / 2m L^2 > 0$. Videre er $\Psi_2(x)$ første eksiterte tilstand osv.

- Grensebetingelser:

Skriver TUSL på formen $\Psi''/\Psi = \frac{2m}{\hbar^2} (V-E)$, og innser at Ψ'' er endelig der V er endelig. Da er både Ψ og Ψ' kontinuerlige.

Der V gjør et uendelig sprang gjør Ψ'' det samme. Da er Ψ' diskontinuerlig, og Ψ får en "knekk". Men Ψ , og dermed $|\Psi|^2$ er kontinuerlige overalt.

- Krumningsegenskaper :

Ψ''/Ψ har samme fortegn som $V-E$.

Klassisk tillatt område, $E \geq V$: $\Psi''/\Psi \leq 0$
og Ψ krummer mot x-aksen.

Klassisk forbudt område, $E < V$: $\Psi''/\Psi > 0$
og Ψ krummer bort fra x-aksen. Dette er
kvantemekanisk tillatt område, så lenge $V < \infty$.

- Ortogonalitet :

Et vektorsett $\{\vec{V}_1, \vec{V}_2, \dots\} = \{\vec{V}_i\}$ er ortogonalt
og normert, dvs orthonormert, når

$$\vec{V}_i \cdot \vec{V}_j = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{når } i=j \\ 0 & \text{når } i \neq j \end{cases}$$

↑
Kronecker delta

Et funksjonssett $\{\Psi_n(x)\}$ er orthonormert når

$$\langle \Psi_n, \Psi_k \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^*(x) \Psi_k(x) dx = \delta_{nk}$$

Gjelder temmelig generelt for løsninger av TUSL.
Se PCH kap. 2. Sjekk selv for partikkel i boks.

- Starttilstand og dens tidsutvikling :

En gitt $\Psi(x, 0)$ kan uttrykkes som en lineær-
kombinasjon av energieigenfunksjoner,

$$\Psi(x, 0) = \sum_n c_n \Psi_n(x)$$

Vi antar her et diskret spektrum, slik vi har
med partikkel i boks (og generelt når $V \rightarrow \infty$
for $|x| \rightarrow \infty$).

(31)

Tidsutviklingen blir da

$$\Psi(x,t) = \sum_n c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$$

dvs en linearkombinasjon av stasjonære tilstander.

Koeffisientene c_n fastlegges slik:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \Psi(x,0) dx = \sum_j c_j \int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \psi_j(x) dx = \sum_j c_j \delta_{nj} = c_n$$

Med en normert $\Psi(x,0)$ har vi:

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,0) \Psi(x,0) dx = \sum_n \sum_j c_n^* c_j \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \psi_j(x) dx}_{=\delta_{nj}} = \sum_n |c_n|^2$$

Da forblir $\Psi(x,t)$ normert:

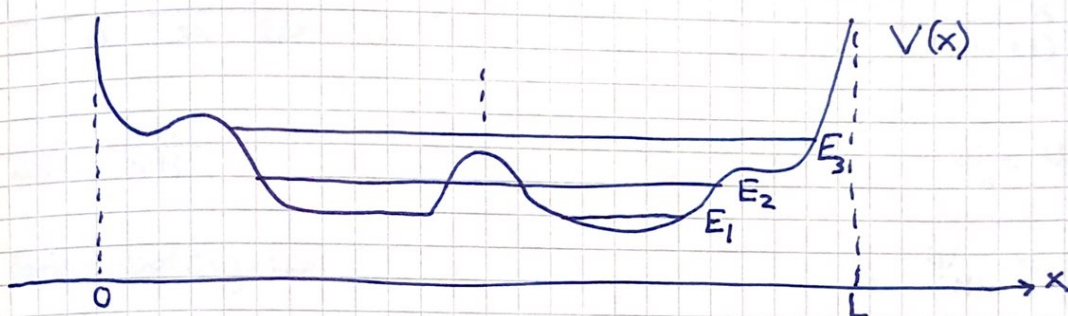
$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t) \Psi(x,t) dx &= \\ &= \sum_n \sum_j c_n^* c_j e^{i(E_n - E_j)t/\hbar} \cdot \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x) \psi_j(x) dx}_{=\delta_{nj}} \\ &= \sum_n |c_n|^2 = 1 \end{aligned}$$

Med andre ord, sannsynligheten er bevart.

Numerisk Løsning av TUSL

Når $V(x)$ er slik at TUSL ikke er analytisk løsbart (eller vi ikke finner ut hvordan vi skal løse problemet analytisk, eller det er lite hensiktsmessig med en analytisk løsning), da må vi bruke en numerisk løsningsmetode. Vi beskriver her en slik metode.

Anta et "vilkårlig" potensial $V(x)$:



Har bundne tilstander og diskrete energieigenverdier $E_1, E_2, E_3, \dots$ så lenge $E_j < V(x \rightarrow \pm\infty)$.

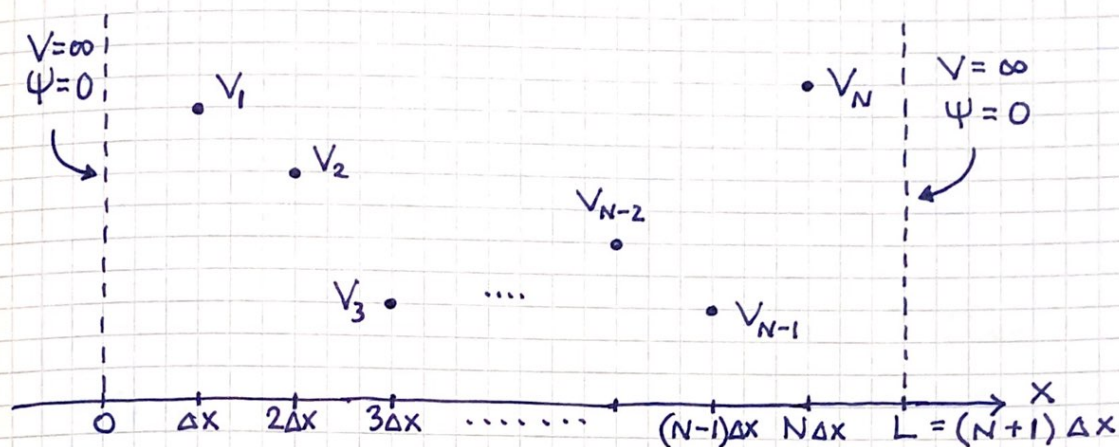
For tilstander med $E_j \ll V(0)$ og $V(L)$ er $\psi_j(x) \approx 0$ utenfor intervallet $(0, L)$.

Disse tilstandene og energiene blir omtrent upåvirket om vi setter

$$V = \infty \quad \text{for} \quad x \leq 0 \quad \text{og} \quad x \geq L$$

Vårt potensial $V(x)$ blir med dette en eller annen funksjon inni en "boks" med harde vegger i $x=0$ og i $x=L$.

Vi diskretiserer x -aksen, og dermed funksjoner (33)
av x :



$$\Delta x = \frac{L}{N+1} ; \quad x_n = n \cdot \Delta x ; \quad V_n = V(x_n) ; \quad \psi_n = \psi(x_n)$$

$$\text{Grensebetingelser: } V_0 = V_{N+1} = \infty ; \quad \psi_0 = \psi_{N+1} = 0$$

Diskretisering av $d^2\psi/dx^2$:

$$\psi_n'' = \psi''(x_n) \approx \frac{\psi'(x_n + \frac{1}{2}\Delta x) - \psi'(x_n - \frac{1}{2}\Delta x)}{\Delta x}$$

$$\psi'(x_n + \frac{1}{2}\Delta x) \approx \frac{\psi(x_n + \Delta x) - \psi(x_n)}{\Delta x} = \frac{\psi_{n+1} - \psi_n}{\Delta x}$$

$$\psi'(x_n - \frac{1}{2}\Delta x) \approx \frac{\psi(x_n) - \psi(x_n - \Delta x)}{\Delta x} = \frac{\psi_n - \psi_{n-1}}{\Delta x}$$

$$\text{Dvs: } \psi_n'' \approx \frac{\psi_{n+1} - 2\psi_n + \psi_{n-1}}{(\Delta x)^2}$$

TUSL blir nå N differanseligninger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m(\Delta x)^2} \{ \psi_{n+1} - 2\psi_n + \psi_{n-1} \} + V_n \psi_n = E \psi_n$$

$$n = 1, 2, \dots, N$$

På matriseform; med $\epsilon = \hbar^2/m(\Delta x)^2$:

(34)

$$\begin{bmatrix} \epsilon + V_1 & -\frac{\epsilon}{2} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -\frac{\epsilon}{2} & \epsilon + V_2 & -\frac{\epsilon}{2} & 0 & & \vdots \\ 0 & -\frac{\epsilon}{2} & \epsilon + V_3 & -\frac{\epsilon}{2} & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & & & 0 & -\frac{\epsilon}{2} & \epsilon + V_{N-1} & -\frac{\epsilon}{2} \\ 0 & \dots & & \dots & 0 & -\frac{\epsilon}{2} & \epsilon + V_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \vdots \\ \psi_{N-1} \\ \psi_N \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \psi_3 \\ \vdots \\ \psi_{N-1} \\ \psi_N \end{bmatrix}$$

dvs $H\vec{\Psi} = E\vec{\Psi}$, der Hamiltonmatrisen H er tridiagonal, reell, og symmetrisk.

Har nå ikke-trivielle egenvektorer ($\vec{\Psi} \neq 0$) hvis

$$\det \{ H - E I \} = 0$$

Her er I enhetsmatrisen, $I = \begin{pmatrix} 1 & & 0 \\ & \ddots & \\ 0 & & 1 \end{pmatrix}_{N \times N}$

Ligningssystemet gir

N distinkte energiegenverdier $E_1, E_2, \dots, E_N$ og
 N tilhørende egenvektorer $\vec{\Psi}^{(1)}, \vec{\Psi}^{(2)}, \dots, \vec{\Psi}^{(N)}$

Effektiv funksjon i `scipy.linalg` er `eigh_tridiagonal`
(from `scipy.linalg` import `eigh_tridiagonal`).

Gir egenr. $E_1 < E_2 < \dots < E_N$, og ortonormerte
og reelle egenvektorer, dvs

$$\sum_{n=1}^N \psi_n^{(j)} \psi_n^{(k)} = \delta_{jk} \quad ; \quad \psi_n^{(j)} = \psi^{(j)}(x_n)$$

Egenvektorene danner samtidig et fullstendig sett:

$$\sum_{j=1}^N \psi_n^{(j)} \psi_l^{(j)} = \delta_{nl}$$

En starttilstand kan nå uttrykkes som en lineærkomb. av de N stasjonære løsningene:

$$\Psi_k(0) = \sum_{j=1}^N c^{(j)} \psi_k^{(j)} ; \quad k=1,2,\dots,N ; \quad c^{(j)} = \sum_{k=1}^N \psi_k^{(j)} \Psi_k(0)$$

Og vi kan studere tidsutviklingen:

$$\Psi_k(t) = \sum_{j=1}^N c^{(j)} \psi_k^{(j)} e^{-iE_j t / \hbar}$$

Og tidsutviklingen til ulike forventningsverdier:

$$\langle x \rangle(t) = \sum_{k=1}^N \Psi_k^*(t) x_k \Psi_k(t)$$

$$\langle p \rangle(t) = \sum_{k=1}^N \Psi_k^*(t) \hat{p} \Psi_k(t)$$

$$\hat{p} \Psi_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi_k \approx \frac{\hbar}{i} \frac{\Psi_{k+1} - \Psi_k}{\Delta x}$$

Hartree Atomic Units

Setter $\hbar = e = a_0 = m_e = 1$. Da er også $4\pi\epsilon_0 = 1$, siden $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2$.

Energienheten hartree: $\hbar^2 / m_e a_0^2 = 1$ hartree, som tilsvarer 27.2 eV.

Postulatene [PCH 2.1; DFG 3.3; IØ 2.2]

A. Operatorpostulat:

Målbare størrelser i klassisk mekanikk representeres i QM av lineære operatore som konstrueres ved at impulskoordinater p_j erstattes av operatore

$$\hat{p}_j = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_j}$$

$$q_j = \text{posisjonskoordinat} ; \quad \hat{q}_j = q_j$$

Eks: $\hat{K}$ og $\hat{\vec{L}}$ for partikkel med masse m i yz -planet

$$\text{Løsn: } K = \frac{1}{2m} (p_y^2 + p_z^2) \rightarrow \hat{K} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2)$$

$$\text{med } \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$$

$$\Rightarrow \hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} ; \quad \text{her bare } L_x = y p_z - z p_y$$

$$\Rightarrow \hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

B. Tilstandspostulat:

$\Psi(\vec{r}, t)$ beskriver partikkelens tilstand og er bestemt av

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H} \Psi$$

$$\text{med } \hat{H} = \hat{K} + V = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$$

C. Forventningsverdi-postulat:

Mange målinger av størrelse F på systemer som er preparert i samme tilstand Ψ vil gi en middelværdi

$$\langle F \rangle = \int \Psi^* \hat{F} \Psi d\tau$$

$$d\tau = dq_1 dq_2 \dots dq_N \quad \text{og} \quad \int |\Psi|^2 d\tau = 1.$$

$\langle F \rangle$ kalles forventningsverdien til F .

Eks: Partikkel i boks i gitt stasjonær tilst. $\Psi_n(x, t)$

$$\langle x \rangle = \int_0^L \Psi_n^* x \Psi_n dx = \int_0^L x |\Psi_n|^2 dx = \frac{L}{2}$$

$$\langle p \rangle = \int_0^L \Psi_n^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi_n dx \sim \int_0^L \sin \frac{n\pi x}{L} \cos \frac{n\pi x}{L} dx = 0$$

D. Målepostulat:

Eneste mulige måleverdier av F er egenverdiene f_j gitt ved

$$\hat{F} \Psi_j = f_j \Psi_j$$

Her er Ψ_j egenfunksjoner til $\hat{F}$. Hvis F måles, med resultat f_j , havner systemet i egentilstanden Ψ_j . Målingen påvirker systemet!

Eks: Anta partikkel preparert i starttilstanden

$$\Psi(x, 0) = c_1 \Psi_1(x) + c_2 \Psi_2(x) \quad \text{ved } t=0$$

En måling av E vil da gi E_1 eller E_2 med sanns. hhv $|c_1|^2$ og $|c_2|^2$. Hvis f.eks. E_2 ble målt ved tid t_1 , beskrives partikkelen ved tider $t > t_1$ av tilstanden

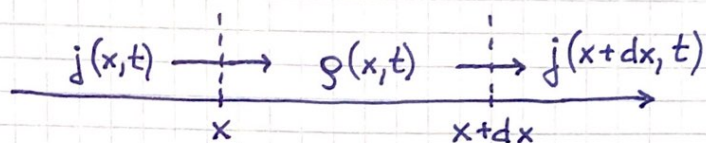
$$\Psi_2(x, t) = \Psi_2(x) e^{-iE_2 t / \hbar}$$

Sannsynlighetsstrøm. Bevaring av sannsynlighet.

[PCH 2.6 ; DFG 1.4 ; IØ 2.8]

Fra før: $\rho(x,t) = dP/dx = |\Psi(x,t)|^2$
 = sanns. pr lengdeenhet (ved tid t , pos. x)

En endring i ρ skyldes netto strøm av sannsynlighet, j (inn eller ut) :



$$\underbrace{j(x,t) - j(x+dx,t)}_{\text{netto sanns.strøm inn på } (x, x+dx)} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \{ \rho(x,t) dx \}}_{\text{sanns. endring pr tidsenhet}}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{j(x+dx,t) - j(x,t)}{dx} = - \frac{\partial j}{\partial x}$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0}$$

Kontinuitetsligning for sannsynlighet
 (som for masse i TFY4163 og
 ladning i FY1003)

$$3D: \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0 \quad ; \quad \nabla \cdot \vec{j} = \frac{\partial j_x}{\partial x} + \frac{\partial j_y}{\partial y} + \frac{\partial j_z}{\partial z}$$

Vi bruker SL og regner ut $\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \{ \Psi^* \Psi \} =$
 $= \dots = - \frac{\partial}{\partial x} \{ \text{uttrykk} \}$; her må "uttrykk" være

det generelle uttrykket for $j(x,t)$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \{ \Psi^* \Psi \} = \underbrace{\frac{\Psi^*}{i\hbar} \cdot i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}}_{= \hat{H} \Psi} + \underbrace{\left(i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \right)^*}_{(\hat{H} \Psi)^*} \cdot \frac{\Psi}{(i\hbar)^*} \quad (39)$$

Her er $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)$, slik at leddene med $V(x)$ kansellerer. Vi står igjen med:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \left\{ \Psi^* \cdot \Psi'' - (\Psi^*)'' \cdot \Psi \right\} \quad ; \quad \Psi'' = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$$

Generelt gjelder:

$$[f \cdot g' - f' \cdot g]' = f'g' + fg'' - f''g - f'g' = fg'' - f''g$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{i\hbar}{2m} \frac{\partial}{\partial x} \{ \Psi^* \Psi' - (\Psi^*)' \Psi \} = - \frac{\partial j}{\partial x}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow j &= \frac{\hbar}{2m} \left\{ \frac{1}{i} \Psi^* \Psi' - \frac{1}{i} (\Psi^*)' \Psi \right\} \\ &= \frac{\hbar}{2m} \left\{ \frac{1}{i} \Psi^* \Psi' + \left[\frac{1}{i} \Psi' \Psi^* \right]^* \right\} \\ &= \frac{\hbar}{2m} \cdot 2 \operatorname{Re} \left\{ \frac{1}{i} \Psi^* \Psi' \right\} \\ &= \operatorname{Re} \left\{ \Psi^* \left(\frac{1}{m} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi \right\} \\ &= \operatorname{Re} \left\{ \Psi^* \frac{\hat{p}}{m} \Psi \right\} \end{aligned}$$

$$3D: \vec{j} = \operatorname{Re} \left\{ \Psi^* \frac{\hat{\vec{p}}}{m} \Psi \right\} \quad ; \quad \hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla$$

Et rimelig uttrykk:

I klassisk fysikk er $\vec{j} = \rho \cdot \vec{v}$.

I QM erstattes ρ av $\Psi^* \Psi$ og $\vec{v}$ erstattes av $\hat{\vec{v}} = \hat{\vec{p}}/m$.

Eks 1: Fri partikkel med impuls p

$$\Psi(x,t) = \exp(i(p x - E t)/\hbar)$$

$$\Rightarrow j = \operatorname{Re}\left\{\Psi^* \frac{\hbar}{mi} \cdot \frac{ip}{\hbar} \cdot \Psi\right\} = \frac{p}{m} = v$$

$$\text{Rimelig: } g = \Psi^* \Psi = 1 \text{ overalt} \Rightarrow j = g \cdot v = v$$

Eks 2: Partikkel i stasjonær bundet tilstand

$$\Psi(x,t) = \psi(x) \cdot e^{-iEt/\hbar}$$

Vi kan alltid velge reell $\psi(x)$ for bundet tilstand i en dimensjon. Da innser vi at

$$j = 0 \quad (\operatorname{Re}\{i \cdot \text{reelt tall}\} = 0)$$

Ikke uventet for en stasjonær tilstand!

Vi fortsetter med sentralt stoff fra kap. 2 og 4 i PCH, hvor "Fundamentale prinsipper" og "Viktige teoremer".

Kommutatorer [PCH 2.2; DFG 2.3.1; IØ 2.3.c]

(41)

Definisjon av kommutatoren mellom to operatorer:

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

$\hat{A}$ og $\hat{B}$ kommuterer dersom $[\hat{A}, \hat{B}]f = 0$

$$\text{Eks 1: } [x, \hat{p}_x] f(x) = x \frac{\hbar}{i} \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (xf) = i\hbar f(x)$$

Dvs, virkningen av $[x, \hat{p}_x]$ på en funksjon $f(x)$ er den samme som å multiplisere $f(x)$ med $i\hbar$.

Vi har en operator-identitet:

$$[x, \hat{p}_x] = i\hbar$$

Siden $\hat{p}_y x = 0$ etc, dvs $\hat{p}_i q_j = \frac{\hbar}{i} \delta_{ij}$, har vi

$$[q_i, \hat{p}_j] = i\hbar \delta_{ij}$$

Vi innser videre:

$$[q_i, q_j] = 0 \quad ; \quad [\hat{p}_i, \hat{p}_j] = 0$$

Eks 2: Bestem $[\hat{H}, x]$ og $[\hat{H}, \hat{p}_x]$

$$[\hat{H}, x] = [\hat{K} + V(x), x] = [\hat{K}, x] \quad \text{da } [V(x), x] = 0$$

$$[\hat{K}, x] f(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} (xf) - x \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right\}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} (xf) = \frac{\partial}{\partial x} \left(f + x \frac{\partial f}{\partial x} \right) = 2 \frac{\partial f}{\partial x} + x \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$$

$$\Rightarrow [\hat{K}, x] f(x) = -\frac{\hbar^2}{m} \frac{\partial}{\partial x} f(x) = -\frac{i\hbar}{m} \cdot \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} f(x) = \frac{\hbar}{im} \hat{p}_x f(x)$$

$$\Rightarrow [\hat{H}, x] = \frac{\hbar}{im} \hat{p}_x$$

$$[\hat{H}, \hat{p}_x] = [V(x), \hat{p}_x] \quad \text{da} \quad [\hat{K}, \hat{p}_x] = 0 \quad (42)$$

$$[V(x), \hat{p}_x] f(x) = V(x) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial f}{\partial x} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (V \cdot f) = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x} \cdot f(x)$$

$$\Rightarrow [\hat{H}, \hat{p}_x] = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}$$

Hermitieske operatorer [PCH 2.2; DFG 3; IØ 2.3]

Først definerer vi den adjungerte $\hat{A}^\dagger$ av en operator $\hat{A}$:

$$\int (\hat{A}\Psi_1)^* \Psi_2 dx = \int \Psi_1^* (\hat{A}^\dagger \Psi_2) dx \quad (\text{PCH 2.9})$$

La nå F være en fysisk størrelse og $\hat{F}$ operatoren som representerer F . Da må forventningsverdien $\langle F \rangle$ være reell:

$$\langle F \rangle = \langle F \rangle^*$$

Dermed:

$$\int \Psi^* \hat{F} \Psi dx = \left\{ \int \Psi^* \hat{F} \Psi dx \right\}^* = \int \Psi (\hat{F} \Psi)^* dx \quad (\text{PCH 2.7})$$

Mer generelt gjelder, når F er en fysisk størrelse (se PCH eller notater H20 for bevis):

$$\int \Psi_1^* \hat{F} \Psi_2 dx = \int \Psi_2 (\hat{F} \Psi_1)^* dx \quad (\text{PCH 2.8})$$

Når $\hat{F}$ oppfyller (PCH 2.7) og (PCH 2.8) sier vi at $\hat{F}$ er hermitesk. Sammenligning med (PCH 2.9) viser at da er $\hat{F}^\dagger = \hat{F}$, og vi sier også at $\hat{F}$ er selvadjungert.

Eks 1: Hva er $(\frac{\partial}{\partial x})^\dagger$? Er $\frac{\partial}{\partial x}$ hermitesk?

Løsning 1:

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\frac{\partial}{\partial x} \Psi_1)^* \Psi_2 dx = \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1^* \Psi_2}_{=0} - \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_1^* (\frac{\partial}{\partial x} \Psi_2) dx$$

$$\Rightarrow (\frac{\partial}{\partial x})^\dagger = -\frac{\partial}{\partial x} \Rightarrow \text{ikke hermitesk}$$

Eks 2: Hva er $(\hat{A} \hat{B})^\dagger$?

Løsning 2:

$$\begin{aligned} \int \Psi_1^* (\hat{A} \hat{B})^\dagger \Psi_2 dx &\stackrel{2.9}{=} \int (\hat{A} \hat{B} \Psi_1)^* \Psi_2 dx \stackrel{2.9}{=} \\ &= \int (\hat{B} \Psi_1)^* \hat{A}^\dagger \Psi_2 dx \stackrel{2.9}{=} \int \Psi_1^* (\hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger) \Psi_2 dx \\ &\Rightarrow (\hat{A} \hat{B})^\dagger = \hat{B}^\dagger \hat{A}^\dagger \end{aligned}$$

Eks 3: Er $\hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$ hermitesk?

Løsning 3:

$$\hat{p}^\dagger = \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^\dagger = \left(\frac{\partial}{\partial x} \right)^\dagger \left(\frac{\hbar}{i} \right)^\dagger = \left(-\frac{\partial}{\partial x} \right) \left(-\frac{\hbar}{i} \right) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = \hat{p},$$

dvs selvadjungert, og dermed hermitesk.

Her brukte vi Eks 1 ovenfor, samt at $c^\dagger = c^*$ for en vilkårlig kompleks konstant, noe som følger direkte fra 2.9.

Usikkerhet og uskarphetsrelasjoner

(44)

[PCH 4.5; DFG 1.6, 3.4; IØ 2.3.c og øving 1 og 4]

Standardavvik:

$$\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}$$

= Root Mean Square Deviation (RMSD)

Förenklning:

$$\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

$\Rightarrow$

$$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$$

For to målbare fysiske størrelser A og B:

$$\Delta A \cdot \Delta B \geq \left| \frac{1}{2} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|$$

To størrelser med operatorer som ikke kommuterer, kan ikke ha skarpe verdier samtidig.

Her er

$$\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle = \int \Psi^* (\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}) \Psi dx$$

Beris: Se s. 48-50 i notater fra H20.

Eks: $A = x$, $B = p$ dvs $\hat{A} = x$, $\hat{B} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$

$$[x, \hat{p}] = i\hbar \Rightarrow \underline{\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{1}{2}\hbar}$$

Gaussisk bølgefunksjon

$$\Psi(x, t=0) = G \cdot \exp \left\{ - \left(\frac{x - x_0}{2\sigma} \right)^2 + ikx \right\}$$

har minimalt uskarphetsprodukt $\Delta x \cdot \Delta p = \frac{1}{2}\hbar$.

Tyngdepunkt: $\langle x \rangle = x_0$; Midlere impuls: $\langle p \rangle = \hbar k$

Tidsutviklingen $\Psi(x, t)$:

Med $V=0$, dvs en fri partikkel:

$$\langle x \rangle(t) = x_0 + \frac{\hbar k}{m} \cdot t \quad ; \quad \langle p \rangle(t) = \hbar k \quad (\text{uendret})$$

$\Delta x(t)$ øker med t , dvs vi har dispersjon

$$\Delta p(t) = \Delta p(0) = \hbar / 2\sigma \quad (\text{uendret})$$

Med $V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2$, dvs en harmonisk oscillator:

$|\Psi(x, t)|^2$ pendler fram og tilbake, uten at Δx øker med t , dvs essensielt som en klassisk harmonisk oscillator. Kalles en koherent tilstand.
(PCH 3.5.5)

Prøv gjerne å simulere dette i obl. øving nr 2.

Forventningsverdiens tidsutvikling

(46)

[PCH 4.3 ; DFG 3.4.3 ; IØ 4.3]

Vi ser bare på operatoren $\hat{F}$ som ikke er eksplisitt tidsavhengige, dvs vi antar $\partial \hat{F} / \partial t = 0$. Dermed:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle F \rangle &= \frac{d}{dt} \left\{ \int \Psi^* \hat{F} \Psi dx \right\} \\ &= \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{F} \Psi dx + \int \Psi^* \hat{F} \frac{\partial \Psi}{\partial t} dx \\ &\stackrel{\text{SL}}{=} \int \left(\frac{\hat{H} \Psi}{i\hbar} \right)^* \hat{F} \Psi dx + \int \Psi^* \hat{F} \left(\frac{\hat{H} \Psi}{i\hbar} \right) dx \\ &\stackrel{\text{PCH 2.8}}{=} \int \frac{i}{\hbar} \Psi^* \hat{H} \hat{F} \Psi dx - \int \frac{i}{\hbar} \Psi^* \hat{F} \hat{H} \Psi dx \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{F}] \rangle \end{aligned}$$

Dvs: $\langle F \rangle$ endrer seg ikke hvis $\hat{F}$ kommuterer med Hamiltonoper. $\hat{H}$.

Ehrenfests teorem [PCH 4.4 ; DFG 1.5, 4.1 ; IØ 4.4]

Slår fast at de kvantermek. forv.verdiene $\langle x \rangle$ og $\langle p \rangle$ oppfyller samme bevegelseslign. som de klassiske x og p ,

$$\frac{dx}{dt} = v = \frac{p}{m} ; \quad \frac{dp}{dt} = F = -\frac{\partial V}{\partial x}$$

Bevises raskt med Eks 2 fra s. 41-42,

$$[\hat{H}, x] = \frac{\hbar}{im} \hat{p} ; \quad [\hat{H}, \hat{p}] = i\hbar \frac{\partial V}{\partial x}$$

Dermed:

(47)

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, x] \rangle = \frac{1}{m} \langle \hat{p} \rangle = \frac{1}{m} \langle p \rangle$$

$$\frac{d}{dt} \langle p \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{p}] \rangle = - \langle \frac{\partial V}{\partial x} \rangle$$

3D:

$$\frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle = \frac{\langle \vec{p} \rangle}{m} ; \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = - \langle \nabla V \rangle$$

Innsetting av

$$\langle p \rangle = m \frac{d}{dt} \langle x \rangle$$

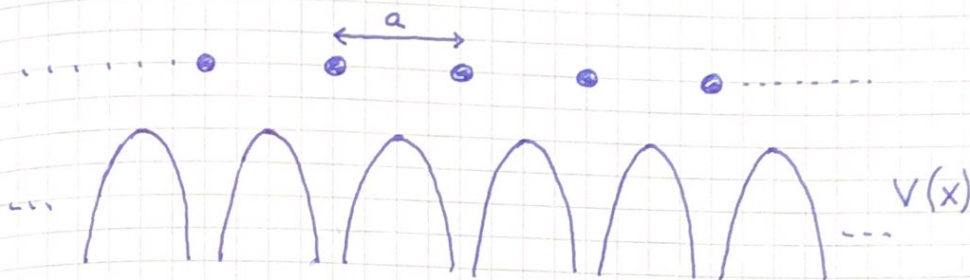
i lign. for $\langle p \rangle$ gir nå

$$m \frac{d^2}{dt^2} \langle x \rangle = - \langle \frac{\partial V}{\partial x} \rangle = \langle F \rangle$$

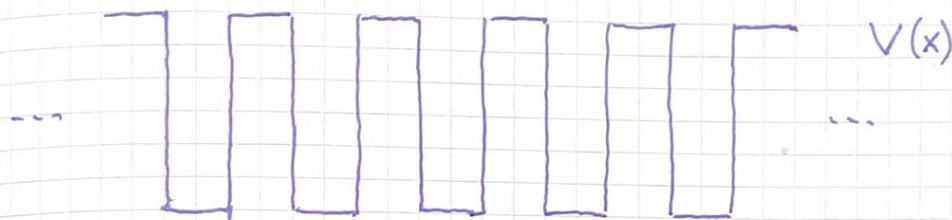
Kvantemekanikkens versjon av Newtons 2. lov.

Motivasjon for stykkevis konstante potensialer:

Elektroner i faste stoffer (krystaller), 1D modell



Eller med enda enklere modellpotensial:



Regulær krystall $\Rightarrow$ Periodisk potensial:

$$V(x + j \cdot a) = V(x)$$

a = gitterkonstanten

j = heltall

Gir periodisk sannsynlighetstetthet (og ladningstetthet):

$$|\Psi(x + j \cdot a)|^2 = |\Psi(x)|^2$$

Og bølgefunksjoner på formen (Blochs teorem)

$$\Psi(x) = e^{ikx} \cdot u(x) \quad \text{med} \quad u(x + j \cdot a) = u(x)$$

dvs nesten plane bølger og nesten frie elektroner!

(49)

Vi kan bruke vår diskretiserte TUSL (§32-35) til å vise at vi får kontinuerlige energibånd $E(k)$. For en makroskopisk krystall er $N \approx \infty$, og vi setter for enkelhets skyld $V_n = 0$ for alle n . Med $\varepsilon = \hbar^2/m(\Delta x)^2$ og $\Delta x = a$ har vi

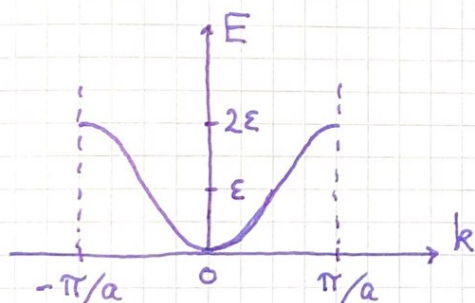
$$-\frac{\varepsilon}{2} \{ \psi_{n+1} - 2\psi_n + \psi_{n-1} \} = E \psi_n$$

med $\psi_n = e^{ikx_n} = e^{ikna}$. (Dvs, vi har satt den periodiske faktoren $u_n = 1$; $u(x)$ er jo bare definert på atomenes (senter-)posisjoner $x_n = n \cdot a$.)

Innsetting gir nå:

$$-\frac{\varepsilon}{2} e^{ikna} \{ e^{ika} - 2 + e^{-ika} \} = E \cdot e^{ikna}$$

$$\Rightarrow E(k) = \varepsilon (1 - \cos ka)$$



Her: Ett energibånd, med båndbredde

$$2\varepsilon = 2\hbar^2/ma^2$$

Merk:

- Med stor bølgelengde, $\lambda \gg a$, "ser" partikkelen essensielt et konstant potensial. Da er $k \cdot a \ll 1$, og $E(k) \approx \varepsilon (1 - (1 - \frac{1}{2}k^2a^2)) = \hbar^2k^2/2m = p^2/2m$ (OK!)
- Hvis $k \rightarrow k + \frac{2\pi}{a}$: $\psi_n = e^{ikna} \rightarrow e^{i(k + \frac{2\pi}{a})na} = e^{ikna}$
Dvs: Nok å bruke $-\pi/a < k < \pi/a$ (1. Brillouinsone)

Reelle krystaller:

$$E(k) \rightarrow E(\vec{k}) \quad (\text{båndstrukturen})$$

Flere $\Psi(\vec{r})$ og flere elektroner Z pr atom

Flere (som regel!) atomer pr repeterende enhet, enhetscellen

Uansett: et helt antall orbitaler, N , pr energibånd, der N = antall enhetsceller i krystallen

Spinn: Partiklers kvantemekaniske indre dreieimpuls $\vec{S}$.

$$\text{Elektronet: } S = |\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar \quad ; \quad s = 1/2$$

$$S_z = m_s \hbar \quad ; \quad m_s = \pm 1/2$$

Ortonormerte spinntilstander: $\chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

$$\langle \chi_+, \chi_+ \rangle = (1 \ 0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1 = (0 \ 1) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \langle \chi_-, \chi_- \rangle$$

$$\langle \chi_+, \chi_- \rangle = \langle \chi_-, \chi_+ \rangle = 0$$

Total bølgefunksjon (tilstand) for et elektron:

$$\Phi(\vec{r}, m_s) = \underbrace{\Psi(\vec{r})}_{\text{orbital}} \cdot \underbrace{\chi_{m_s}}_{\text{spinntilstand}}$$

Dvs: 10 tilstander pr orbital

$$\Rightarrow \boxed{2N \text{ tilstander pr energibånd}}$$

Paulis eksklusjonsprinsipp (Pauliprinsippet):

Maksimalt ett elektron i en gitt enpartikkeltilstand

Grunntilstand for atom, molekyl, krystall:

Lavest mulig total energi, i henhold til Pauliprinsippet.

Dermed ; for krystallens grunntilstand :

(51)

Med $2M$ (partall) elektroner pr enhetscelle :

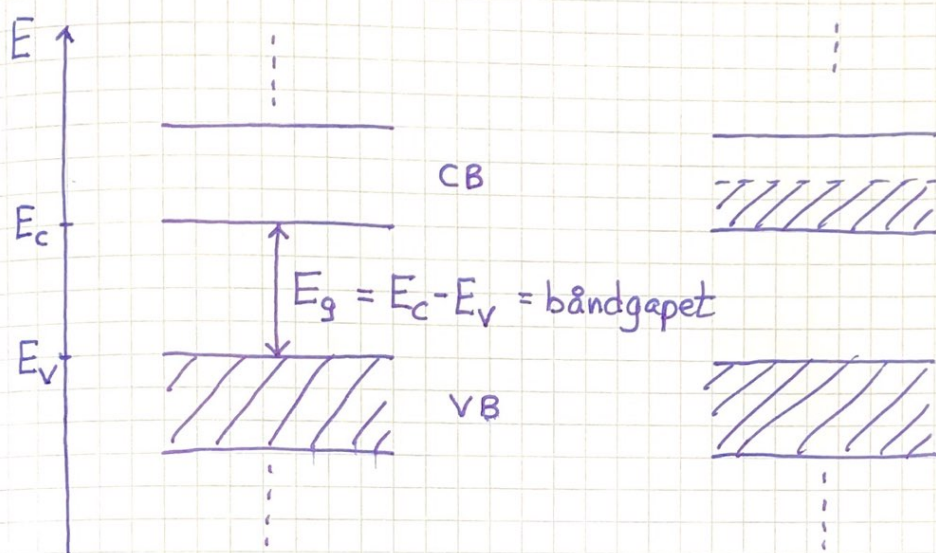
$2M \cdot N$ elektroner i alt $\Rightarrow M$ fylte energibånd, resten tomme

Med $2M+1$ (oddetall) elektroner pr enhetscelle :

$(2M+1) \cdot N$ elektroner i alt $\Rightarrow M$ fylte energibånd, ett halvfyllt

Valensbåndet : Fylt bånd med høyest energi

Ledningsbåndet : Neste bånd (tomt eller halvfyllt)
(conduction band)



Isolator: $E_g \approx 4 \text{ eV}$

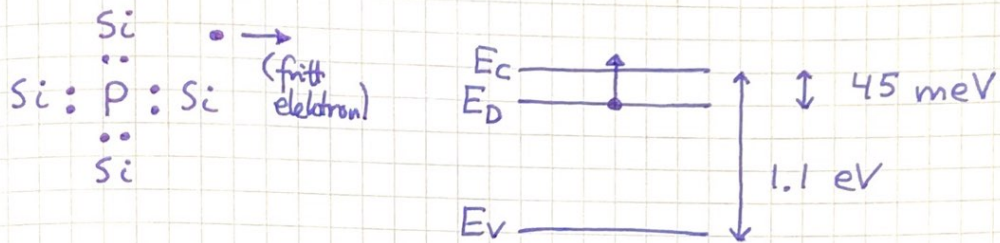
Halvleder: $E_g \lesssim 4 \text{ eV}$

Metall: $E_g = 0$

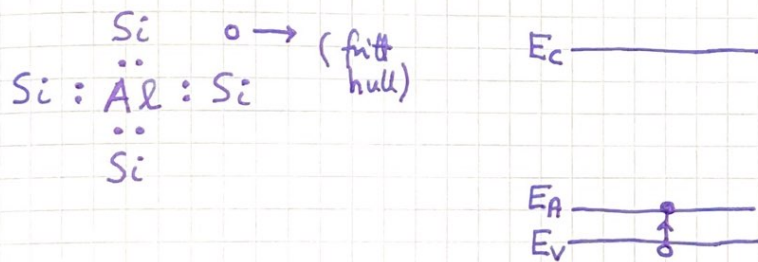
Halvledere : Isolator ved $T=0$. Når $T>0$, kan elektroner eksiteres fra fylte tilstander nær toppen av valensbåndet (VB), med $E \lesssim E_v$, til ledige tilstander nær bunnen av ledningsbåndet (CB), med $E \gtrsim E_c$.

Eksiterte elektroner etterlater seg tomme tilstander i VB med $E \lesssim E_v$, såkalte hull, som er "partikler" med positiv ladning $+e$. Siden $k_B T \approx 25 \text{ meV}$ ved 300 K , blir antall slike elektron-hull-par lite i en perfekt "ren" halvleder.

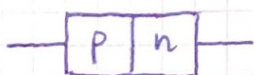
Doping: Anta Si (silisium), med 4 valenselektroner, og at en liten andel av Si erstattes av P (fosfor), med 5 valenselektroner. Da vil 4 av disse inngå i hver sin binding med 4 nabo-Si-atomer, mens det 5. doneres til Si-krystallens ledningsbånd:



Dopes Si med Al (aluminium), med 3 valenselektroner, aksepterer Al ett elektron fra Si-krystallens valensbånd og skaper et fritt hull:



Differansene $E_c - E_D$ og $E_A - E_v$ er av samme størrelsesorden som $k_B T$ ved romtemperatur slik at konsentrasjonenⁿ av frie elektroner i n-type halvledere og frie hull^p i p-type halvledere blir omlag lik konsentrasjonen av hvor donatorer og akseptoratomer: $n \approx N_D$ i n-type ; $p \approx N_A$ i p-type.



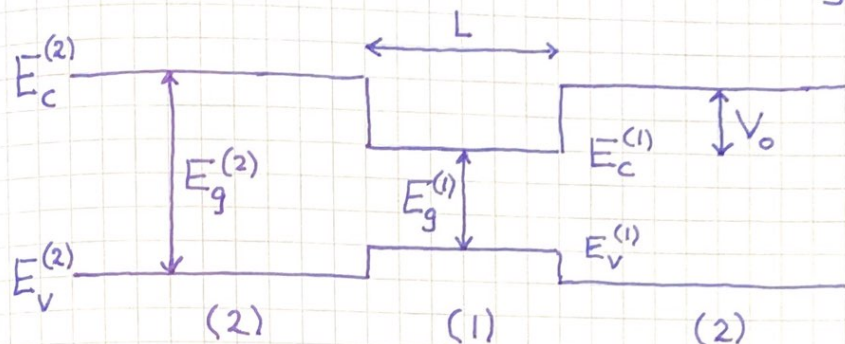
Diode



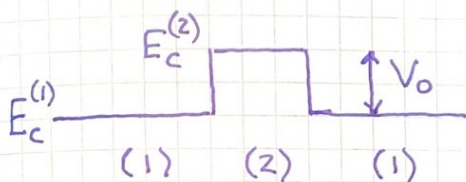
Transistor

Lagdelt halvledere (heterostrukturer):

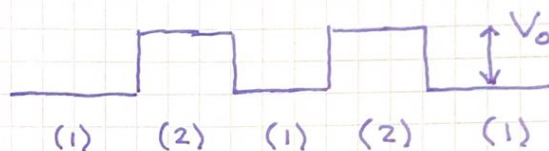
Halvledere med ulike båndgap $E_g = E_c - E_v$ kan skjøtes sammen og danne potensialbrønner og -barrierer:



Dvs potensialbrønn med dybde $V_0 = E_c^{(2)} - E_c^{(1)}$, bredde L .



Potensialbarriere



Dobbeltbarriere

Eks: (1) GaAs $E_g^{(1)} \approx 1.43 \text{ eV}$

(2) $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ $E_g^{(2)} \approx 1.84 \text{ eV}$

$V_0 \approx 0.23 \text{ eV}$

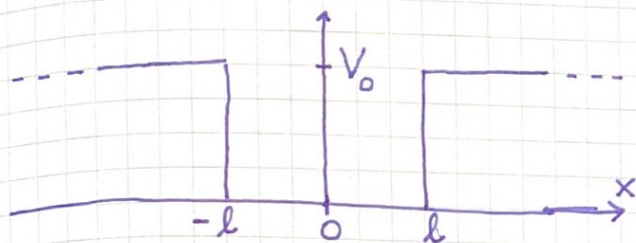
Lagtykkelser kontrolleres med atomær nøyaktighet i
"molecular beam epitaxy", MBE.

Effektiv masse: Elektroner og hull i hhv CB og VB opplever periodisk - dvs ikke konstant - potensial. De oppfører seg som frie partikler, med effektiv masse m_e^* .

Eks: GaAs, CB nær $k=0$: $E(k) = E_c + \hbar^2 k^2 / 2m_e^*$
 $m_e^* \approx 0.067 m_e$ $\left[m_e^* = \hbar^2 / (\partial^2 E / \partial k^2) \right]$

Endelig potensialbrønn [PCH 3.3; DFG 2.6; IØ 3.2]

(54)



$$V(x) = \begin{cases} 0 & ; |x| < l \\ V_0 & ; |x| \geq l \end{cases}$$

TUSL:

$$\psi''(x) = \frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - E] \psi(x) = \begin{cases} -k^2 \psi(x) & ; |x| < l; \quad k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \\ \kappa^2 \psi(x) & ; |x| \geq l; \quad \kappa^2 = \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \\ & = k_0^2 - k^2 \end{cases}$$

Bundne tilstander når $E < V_0$:

$$\psi(x) = \begin{cases} A e^{\kappa x} & (x \leq -l) \\ C \sin kx + D \cos kx & (|x| < l) \\ B e^{-\kappa x} & (x \geq l) \end{cases}$$

(Må ha $|\psi| \rightarrow 0$ når $|x| \rightarrow \infty$.)

Symmetrisk $V(x) \Rightarrow$ Symm. $|\psi(x)|^2 \Rightarrow$ Mulige $\psi(x)$ er enten symm. (S) eller antisymm. (AS)

$\Rightarrow$ Vi har $D \cos kx$ (S) og $C \sin kx$ (AS) hver for seg!

Med gitt S eller AS holder det å kreve at $\psi(x)$ og $d\psi(x)/dx$ er kontinuerlige i (f.eks.) $x = l$.

$$\begin{aligned} \text{S: } B e^{-\kappa l} &= D \cos kl \\ -\kappa B e^{-\kappa l} &= -k D \sin kl \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{AS: } B e^{-\kappa l} &= C \sin kl \\ -\kappa B e^{-\kappa l} &= k C \cos kl \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \tan kl = \kappa/k$$

$$\Rightarrow \tan kl = -k/\kappa$$

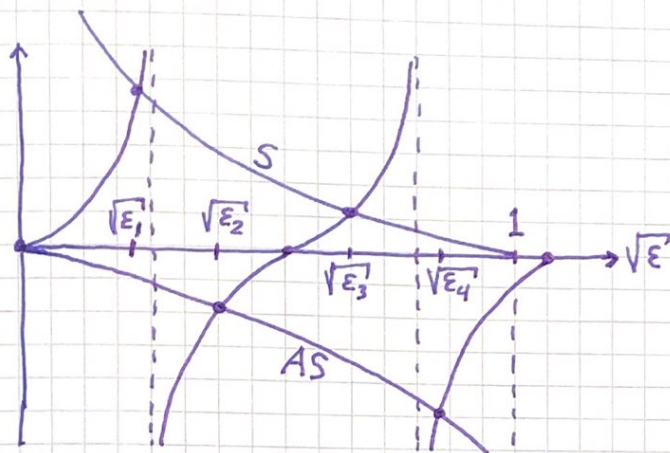
Løsningene gir tillatte k -verdier, og dermed tillatte energier E for bundne tilstander.

Med $\varepsilon = E/V_0$; $0 < \varepsilon < 1$:

$$\varepsilon = k^2/k_0^2, \quad k^2 = \varepsilon k_0^2, \quad kl = \sqrt{\varepsilon} k_0 l$$

$$\hbar/k = \sqrt{\frac{k_0^2 - k^2}{k^2}} = \sqrt{\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}}, \quad -k/\hbar = -\sqrt{\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}}$$

$$\Rightarrow \tan(\sqrt{\varepsilon} k_0 l) = \begin{cases} \sqrt{\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}} & (S) \\ -\sqrt{\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}} & (AS) \end{cases}$$



Minst 1 bundet tilstand, uansett brønnens dybde og bredde.
Her 4 bundne tilst.

$\tan(\sqrt{\varepsilon} k_0 l)$ har asymptoter for $\sqrt{\varepsilon} k_0 l = (n+1/2)\pi$ og nullpunkter for $\sqrt{\varepsilon} k_0 l = n\pi$; $n = 0, 1, 2, \dots$

nullpunkter < 1 = # bundne S

asymptoter < 1 = # bundne AS

$\Rightarrow$ # bundne : $N = 1 + \text{heltallsverdien av } 2k_0 l/\pi$

Ser at $|\psi|^2 > 0$ for $|x| > l$ selv om $E < V_0$.

Dvs, partikkelen kan befinne seg i det klassisk forbudte området, med inntrengningsdybde

$$\frac{1}{\hbar} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}} \quad \text{slik at} \quad \left| \frac{\psi(l + 1/\hbar)}{\psi(l)} \right| = \frac{1}{e}$$

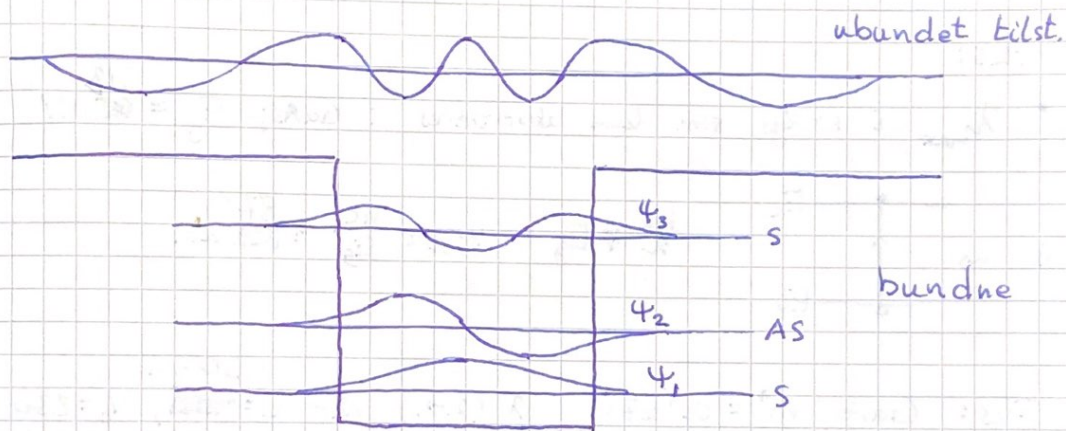
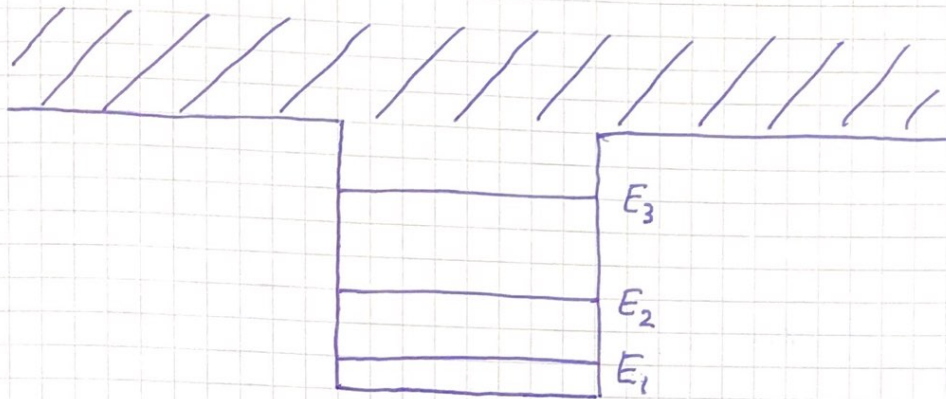
Ubundne tilstander når $E > V_0$:

(56)

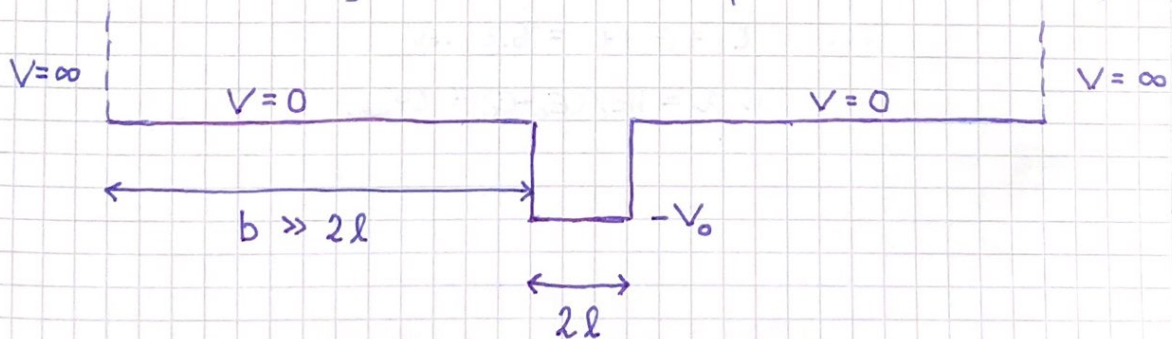
For $|x| > l$ er nå

$$\Psi(x) = a \sin Kx + b \cos Kx \quad ; \quad K = \frac{\sqrt{2m(E-V_0)}}{\hbar}$$

og kontinuerlig Ψ og $d\Psi/dx$ i $x = \pm l$ kan realiseres for alle $E > V_0$, dvs vi har et kontinuum.



Numerisk : Velg store områder på hver side af brønnen.



Eks: Hva blir E for bundne tilstander når $V_0 \gg E$? (57)

Løsn: $\epsilon = E/V_0 \rightarrow 0 \Rightarrow \sqrt{(1-\epsilon)/\epsilon} \rightarrow \infty$; $-\sqrt{\epsilon/(1-\epsilon)} \rightarrow 0$

$$\Rightarrow \tan kl = \infty \text{ (S)} ; 0 \text{ (AS)}$$

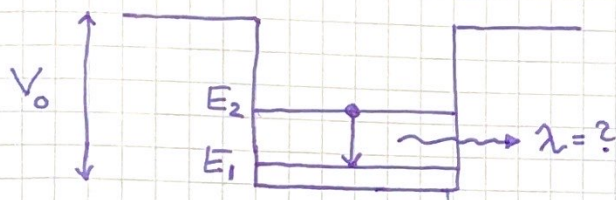
$$\Rightarrow kl = \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \dots \text{ (S)} ; \pi, 2\pi, \dots \text{ (AS)}$$

$$= n\pi/2 ; n=1,2,3,4,\dots$$

$$\Rightarrow E_n = \hbar^2 k^2 / 2m = n^2 \pi^2 \hbar^2 / 2mL^2 ; L=2l$$

Som for partikkel i boks, som ventet.

Eks 2: GaAs, $L=30 \text{ nm}$, $V_0 = 0.23 \text{ eV}$, $m^* = 0.067 m_e$



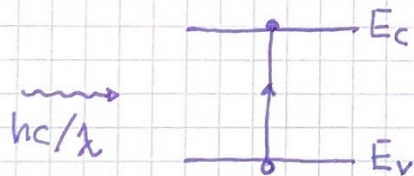
Løsn. 2: Hvis $E_2 \ll V_0$, kan vi bruke $E_n \approx n^2 \pi^2 \hbar^2 / 2m^* L^2$.

Her blir $E_2 \approx 25 \text{ meV}$ og $E_1 \approx 6.2 \text{ meV}$ ($\ll V_0$).

$$\text{Dermed: } \lambda = hc / (E_2 - E_1) = \underline{66 \mu\text{m}}$$

Eks 3: Hvilken del av lyset fra sola kan absorberes av GaAs, med $E_g = 1.43 \text{ eV}$?

Løsn 3:

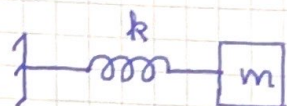


$$hc/\lambda \geq E_g$$

$$\Downarrow$$
$$\lambda \leq \frac{hc}{E_g} \approx \underline{870 \text{ nm}}$$

Harmonisk oscillator [PCH 3.5; DFG 2.3.2; IØ 3.4]

Klassisk:



$q(t)$ = utsving fra likevekt

Hookes lov: $F = -kq \Rightarrow V = \frac{1}{2}kq^2$

N2: $-kq = m\ddot{q} \Rightarrow \ddot{q} + \omega^2 q = 0$; $\omega^2 = k/m$

Med f.eks. $q(0) = q_0$ og $\dot{q}(0) = 0$ er

$q(t) = q_0 \cos \omega t$ og $\dot{q}(t) = -\omega q_0 \sin \omega t$ slik at total energi blir $E = K + V = \frac{1}{2}m\dot{q}^2 + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 q_0^2$.

Klassiske vendepunkter, dvs $K=0$ og $E=V$, ved $q = \pm q_0$.

Kvantemekanisk: Med symmetrisk $V(q) = \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$ forventer vi at TUSL har bundne tilstander, vekselvis symm. og antisymm., med økende antall nullpunkter.

TUSL: $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \psi = E \psi$

Divisjon med $\frac{1}{2}\hbar\omega$ gir (husk: $[\hbar\omega] = [E]$)

$$\frac{\hbar}{m\omega} \frac{d^2\psi}{dq^2} + \left(\frac{2E}{\hbar\omega} - \frac{m\omega}{\hbar} q^2 \right) \psi = 0$$

Hensiktsmessige dimensjonsløse størrelser er derfor:

$$\varepsilon = E / (\frac{1}{2}\hbar\omega) \quad \text{og} \quad x = q / \sqrt{\hbar/m\omega}$$

Med TUSL på formen

$$\psi''(x) + (\varepsilon - x^2) \psi(x) = 0 \quad ; \quad \psi'' = \frac{d^2\psi}{dx^2}$$

Systematisk løsning starter med noen innledende kvalitative betraktninger.

Vet at $|\psi| \rightarrow 0$ når $|x| \rightarrow \infty$. Når $x^2 \gg \epsilon$:

$$\psi'' - x^2 \psi \approx 0$$

Da passer det med $\psi(x) \sim \exp(-x^2/2)$, som gir
 $\psi'(x) \sim -x \exp(-x^2/2)$ og $\psi''(x) \sim x^2 \exp(-x^2/2)$.

Med forventning (visshet!?) om symm. grunntilstand $\psi_0(x)$ uten nullpunkter og antisymm. 1. eksiterte tilstand $\psi_1(x)$ med 1 nullpunkt prøver vi

$$\psi_0(x) = a_0 \exp(-x^2/2) \quad \text{og} \quad \psi_1(x) = a_1 x \exp(-x^2/2)$$

Gjør:

$$\psi_0' = -a_0 x e^{-x^2/2}; \quad \psi_0'' = a_0 (x^2 - 1) e^{-x^2/2}$$

$$\psi_1' = a_1 (1 - x^2) e^{-x^2/2}; \quad \psi_1'' = a_1 (x^3 - 3x) e^{-x^2/2}$$

Innsetting i TUSL gir:

$$a_0 [(x^2 - 1) + (\epsilon_0 - x^2)] e^{-x^2/2} = 0 \Rightarrow \epsilon_0 = 1 \Rightarrow E_0 = \frac{1}{2} \hbar \omega$$

$$a_1 [(x^3 - 3x) + (\epsilon_1 - x^2)x] e^{-x^2/2} = 0 \Rightarrow \epsilon_1 = 3 \Rightarrow E_1 = \frac{3}{2} \hbar \omega$$

Våre "gjetninger" var riktige, ψ_0 og ψ_1 er løsninger av TUSL. Normering fastlegger a_0 og a_1 :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_0^2(q) dq = 1 \Rightarrow a_0 = (m\omega/\pi\hbar)^{1/4}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^2(q) dq = 1 \Rightarrow a_1 = \sqrt{2\pi} (m\omega/\pi\hbar)^{3/4}$$

Har her brukt at $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\pi/\alpha}$ og at

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} dx = -\frac{d}{d\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha^{3/2}}$$

(60)

Braker nå potensrekkemetoden for å finne generell løsning:

$$\Psi(x) = v(x) e^{-x^2/2} \quad ; \quad v(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k$$

Her vet vi:

$$\Psi_0(x) = v_0(x) e^{-x^2/2} \quad \text{med } v_0(x) = a_0$$

$$\Psi_1(x) = v_1(x) e^{-x^2/2} \quad \text{med } v_1(x) = a_1 x$$

Og forventer:

$$v_2(x) = a_0 + a_2 x^2 \Rightarrow \Psi_2(x) \text{ symm. med 2 nullpunkter}$$

$$v_3(x) = a_1 x + a_3 x^3 \Rightarrow \Psi_3(x) \text{ antisymm. med 3} \quad \text{---''---}$$

$$v_4(x) = a_0 + a_2 x^2 + a_4 x^4 \Rightarrow \Psi_4(x) \text{ symm. med 4} \quad \text{---''---}$$

osv.

NB: Med ulike a_0 i $v_0, v_2, v_4, \dots$; ulike a_1 i $v_1, v_3, \dots$ osv

To derivasjoner av $\Psi(x) = v(x) \exp(-x^2/2)$ og innsetting i TUSL gir:

$$[v'' - 2xv' + (\varepsilon - 1)v] e^{-x^2/2} = 0$$

$$\text{dvs: } v'' - 2xv' + (\varepsilon - 1)v = 0$$

med

$$xv' = x \sum_{k=1}^{\infty} a_k k x^{k-1} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k k x^k = \sum_{k=0}^{\infty} a_k k x^k$$

$$v'' = \sum_{j=2}^{\infty} a_j j(j-1) x^{j-2} \quad (\underline{k=j-2}) \quad \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+2} (k+2)(k+1) x^k$$

$$\Rightarrow \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ a_{k+2} (k+2)(k+1) - 2a_k k + (\varepsilon - 1)a_k \right\} x^k = 0$$

$$\Rightarrow a_{k+2} = \frac{2k+1-\varepsilon}{(k+1)(k+2)} a_k \quad ; \quad k=0,1,2,\dots$$

Hvis potensrekka ikke bryter av blir $a_{k+2} \approx \frac{2}{k} a_k$ (61)
når $k \gg 1$. Da divergerer $U(x)$ som $\exp(x^2)$ for store $|x|$:

$$\exp(x^2) = 1 + x^2 + \frac{x^4}{2!} + \dots = \sum_{k=0,2,4,\dots} \frac{x^k}{(k/2)!}$$

$$\Rightarrow a_{k+2}/a_k = (k/2)! / ((k/2+1)!) = (k/2+1)^{-1} \approx \frac{2}{k} \text{ når } k \gg 1$$

Men da divergerer $\Psi(x)$ som $\exp(x^2/2)$; uakseptabelt.

Potensrekka bryter av, og $U_n(x)$ blir polynom av orden n dersom $a_{n+2} = 0 \cdot a_n$, dvs:

$$2n+1 - \varepsilon_n = 0 \Rightarrow \varepsilon_n = 2n+1 \Rightarrow E_n = (n+\frac{1}{2})\hbar\omega$$

Tilhørende bølgefunksjon:

$$\Psi_n(x) = \begin{cases} (a_n x^n + a_{n-2} x^{n-2} + \dots + a_0) e^{-x^2/2} & ; \text{symm. ; } n \text{ partall} \\ (a_n x^n + a_{n-2} x^{n-2} + \dots + a_1 x) e^{-x^2/2} & ; \text{antisymm. ; } n \text{ oddetall} \end{cases}$$

Enten bare like eller bare odde potenser av x i en gitt $\Psi_n(x)$. I motsatt fall bryter potensrekka ikke av, og $\Psi_n(x)$ divergerer for store $|x|$.

Normering fastlegger a_0 i $\Psi_0, \Psi_2, \Psi_4, \dots$ og a_1 i $\Psi_1, \Psi_3, \Psi_5, \dots$:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_n^2(q) dq = 1 \quad ; \quad q = x \cdot \sqrt{\hbar/m\omega}$$

(62)

Resultat:

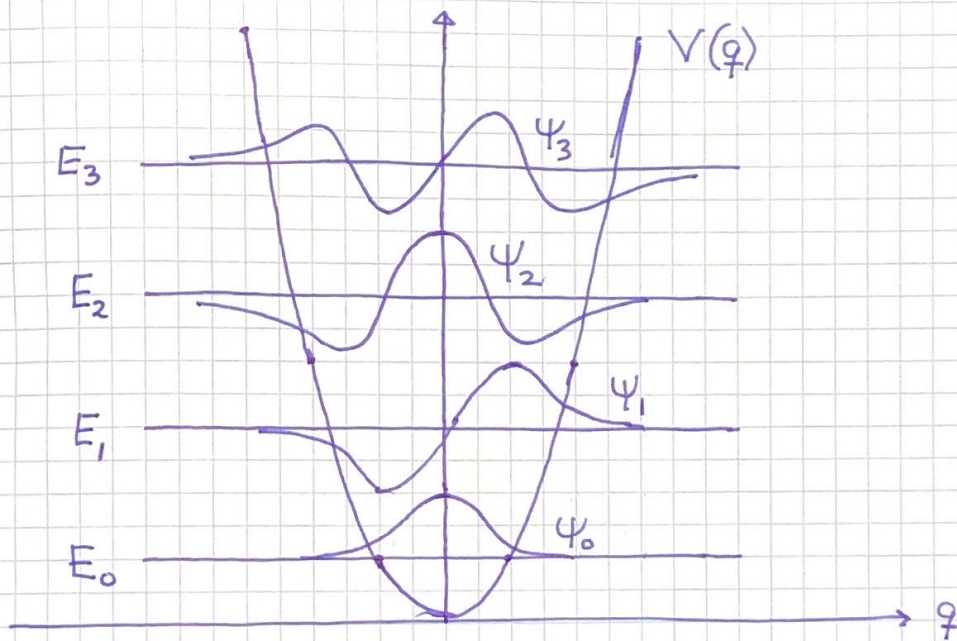
$$\Psi_n(q) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar} \right)^{1/4} \cdot \frac{e^{-m\omega q^2/2\hbar}}{\sqrt{2^n \cdot n!}} \cdot H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} q \right)$$

Hermite-polynomene:

$$H_0(x) = 1; \quad H_1(x) = 2x; \quad H_2(x) = 4x^2 - 2; \quad H_3(x) = 8x^3 - 12x; \dots$$

Se PCH eller Wikipedia for ulike relasjoner mellom disse, f.eks. Rodrigues' formel

$$H_n(x) = e^{x^2} \left(-\frac{d}{dx} \right)^n e^{-x^2}$$



$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega \quad ; \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Klassisk vs QM oscillator

(63)

[PCH 3.5.5 ; DFG 2.3.2 ; IØ 3.4.d]

$$\text{QM: } dP_n = |\Psi_n(q)|^2 dq$$

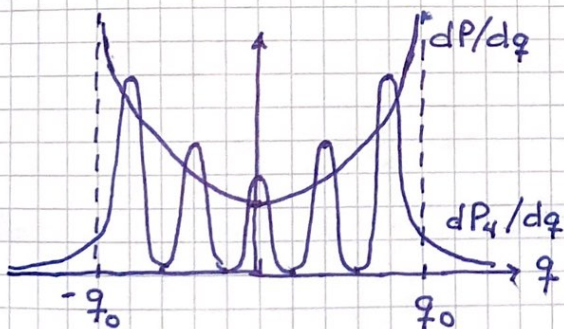
$$\begin{aligned}\text{Klassisk: } dP &= \text{andel av tiden tilbrakt p\aa } (q, q+dq) \\ &= dt/T = (2 \cdot dq/v) / (2\pi/\omega) \\ &= (\omega/v\pi) dq\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}q &= q_0 \cos \omega t; \quad v = |\dot{q}| = \omega q_0 |\sin \omega t| \\ &= \omega q_0 \sqrt{1 - \cos^2 \omega t} \\ &= \omega \sqrt{q_0^2 - q^2}\end{aligned}$$

$$\Rightarrow dP = \frac{dq}{\pi \sqrt{q_0^2 - q^2}}$$

For sm\aa verdier av n er det f\aa likhetsbrekk mellom dP_n/dq i QM og dP/dq klassisk.

For store n oscillerer dP_n/dq ca n ganger p\aa det klassisk tillatte omr\aa det $(-q_0, q_0)$, men omhyllningskurven ligner mye p\aa den klassiske dP/dq .



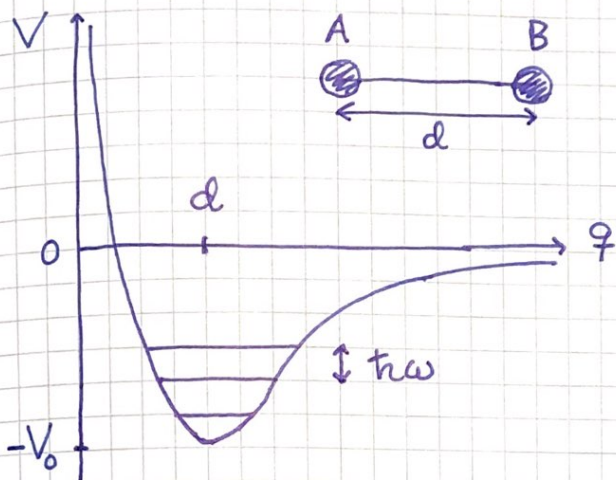
Klassiske vendepunkter:

$$v = 0, \quad K = 0, \quad E = V(\pm q_0) = \frac{1}{2} m \omega^2 q_0^2$$

$$\text{Hvis } E = E_4 = (4 + 1/2) \hbar \omega = \frac{9}{2} \hbar \omega \text{ blir } q_0 = 3 \sqrt{\hbar / m \omega}$$

Toatomige molekyler og Morsepotensialet

Realistisk potensial $V(q)$ for toatomig molekyl:



- Sterk frastøtende kraft ($F = -dV/dq$) når $q < d$
- Tiltrekkende kraft når $q > d$
- Dissosiert molekyl når $q \gg d$ (separate atomer)

Kan modelleres med Morsepotensialet

$$V(q) = V_0 \{ [1 - e^{-\alpha(q-d)}]^2 - 1 \}$$

der $V(\infty) = 0$ og $V(d) = -V_0$ (likevekt)

Nær likevekt:

$$\begin{aligned} V(q) &\approx V_0 \{ [1 - 1 + \alpha(q-d)]^2 - 1 \} \\ &= -V_0 + \alpha^2 V_0 (q-d)^2 \end{aligned}$$

dvs harmonisk oscillator med fjærkonstant

$$k = \mu \omega^2 = 2\alpha^2 V_0 ; \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

og kvantiserte vibrasjonsenerginivåer

$$E_n = -V_0 + (n + \frac{1}{2})\hbar\omega ; \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

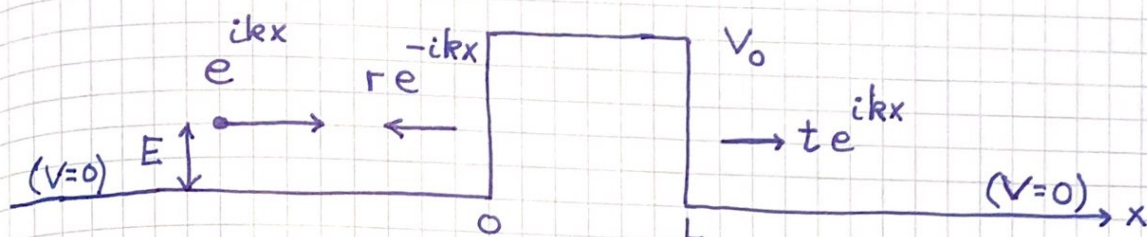
Dissosiasjonsenergien blir

$$V_0 - \frac{1}{2}\hbar\omega$$

Tunneleffekt

[PCH 3.6; DFG 2.5-2.7; IØ 3.6]

(65)



Potensialbarriere V_0 på $0 < x < L$ kan realiseres med f.eks. et lag med $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{As}$ mellom GaAs . Potensialprofilen $V(x)$ tilsvarer da bunnen av ledningsbåndet i de to halvledermaterialene.

Antar partikkel (elektron) med skarp impuls $p = \hbar k$ inn fra venstre, energi $E = K = \hbar^2 k^2 / 2m$:

$$\psi_i(x) = e^{ikx} \quad (x < 0)$$

Bare to mulige utfall: Refleksjon, med sanns. R , og transmisjon (tunnelering hvis $E < V_0$), med sanns. $T = 1 - R$, slik at $R + T = 1$.

Reflektert bølge: $\psi_r(x) = r \cdot e^{-ikx} \quad (x < 0)$

Transmittert bølge: $\psi_t(x) = t \cdot e^{ikx} \quad (x > L)$

I barriereområdet $0 < x < L$:

$$\psi(x) = \begin{cases} A e^{\kappa x} + B e^{-\kappa x} & ; E < V_0 ; \kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)} / \hbar \\ a e^{iqx} + b e^{-iqx} & ; E > V_0 ; q = \sqrt{2m(E - V_0)} / \hbar \end{cases}$$

Krav om kontinuerlige ψ og $d\psi/dx$ i $x=0$ og $x=L$ gir 4 ligninger som fastlegger A, B, r og t for $E < V_0$ og a, b, r og t for $E > V_0$.

[Se Notater 2016 s. 63-64 for detaljer.]

Vi må ha: $j_i = |j_r| + j_t$

(66)

Dvs. sanns. strøm inn j_i må tilsvare summen av reflektert og transmittert sanns. strøm, hvor $|j_r|$ og j_t .

Har generelt: $j = \text{Re} \left\{ \Psi^* \frac{\hbar}{im} \frac{d}{dx} \Psi \right\}$

Dermed:

$$j_i = \text{Re} \left\{ e^{-ikx} \frac{\hbar}{im} ik e^{ikx} \right\} = \frac{\hbar k}{m}$$

$$j_r = \text{Re} \left\{ r^* e^{ikx} \frac{\hbar}{im} (-ik) r e^{-ikx} \right\} = -|r|^2 \frac{\hbar k}{m}$$

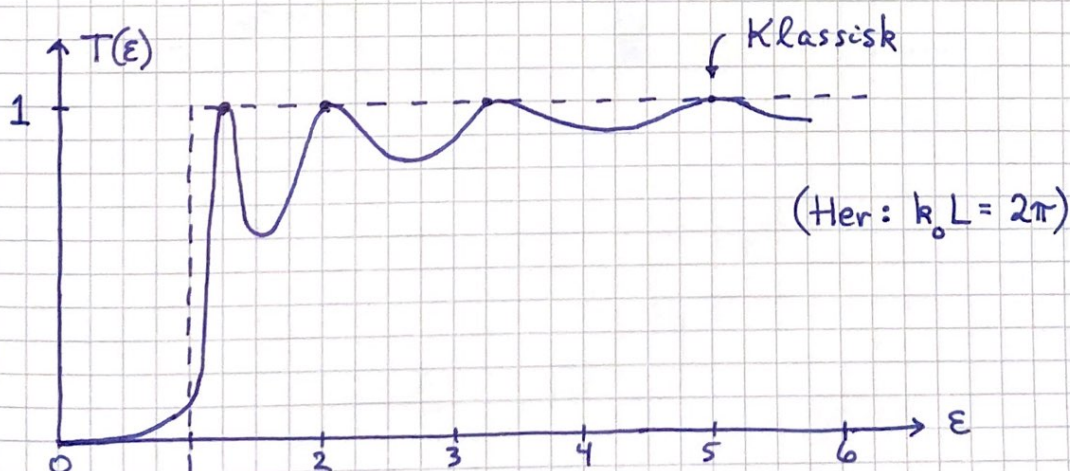
$$j_t = \text{Re} \left\{ t^* e^{-ikx} \frac{\hbar}{im} ik t e^{ikx} \right\} = |t|^2 \frac{\hbar k}{m}$$

Dvs, $|r|^2$ og $|t|^2$ er hvor andel reflektert og andel transmittert sannsynlighet, slik at

$$R = |r|^2, \quad T = |t|^2, \quad R + T = 1$$

Med vår "firkantbarriere", med $\epsilon = \frac{E}{V_0}$ og $k_0 = \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar}$:

$$T = \begin{cases} \left[1 + \frac{\sinh^2(k_0 L \sqrt{1-\epsilon})}{4\epsilon(1-\epsilon)} \right]^{-1} & ; \quad \epsilon < 1 \\ \left[1 + \frac{\sin^2(k_0 L \sqrt{\epsilon-1})}{4\epsilon(\epsilon-1)} \right]^{-1} & ; \quad \epsilon > 1 \end{cases}$$

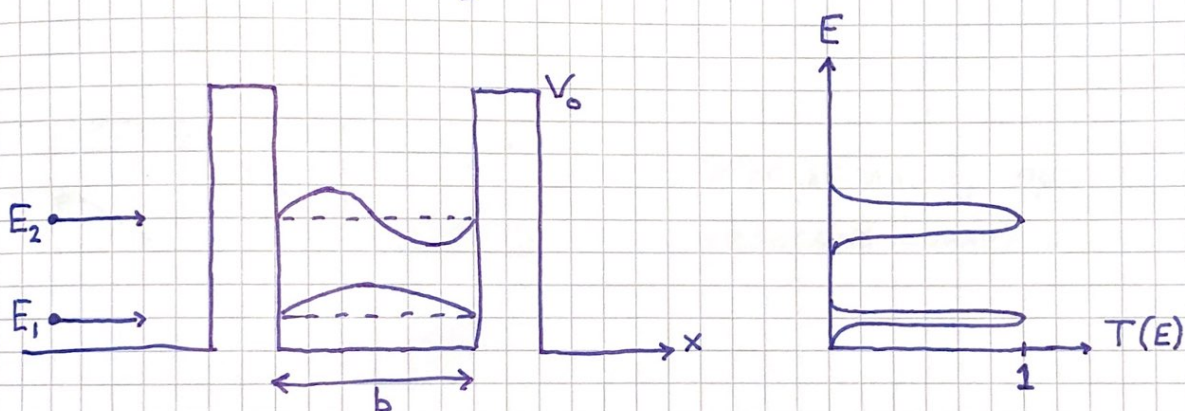


Merknader:

(67)

- Tunnelering: $T > 0$ for $E < V_0$. (Og $R > 0$ for $E > V_0$)
- Hvis $E \ll V_0$ og $k_0 L \gg 1$ er $\sinh(k_0 L \sqrt{V_0 - E}) \approx \frac{1}{2} e^{k_0 L} \gg 1$
 $\Rightarrow T \approx 16E \cdot \exp(-2k_0 L) \ll 1$
- $T = 1$ når $\sin(k_0 L \sqrt{E - V_0}) = 0$, dvs $k_0 L \sqrt{E - V_0} = n\pi$
og dermed $E - V_0 = K = n^2 \pi^2 \hbar^2 / 2mL^2$, som er energinivåene for partikkel i boks, der vi har stående bølger med bølgelengder $\lambda_n = 2L/n$ ($n=1,2,3,\dots$).

Resonant tunnelering:

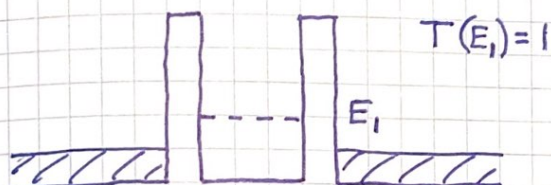
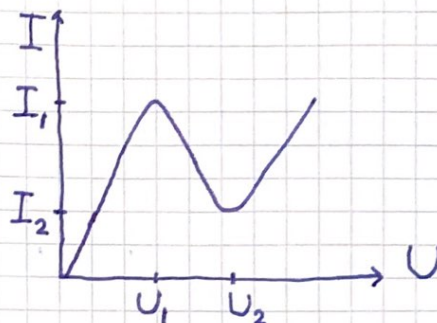
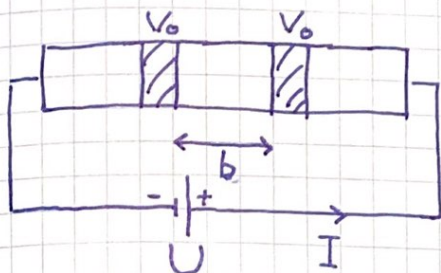


Resonans og stående bølger mellom barrierene
gir $T = 1$ når

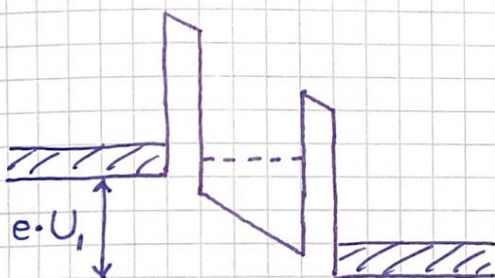
$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mb^2} ; \quad \lambda_n = \frac{2b}{n} ; \quad n=1,2,\dots$$

Ekperimentelt:

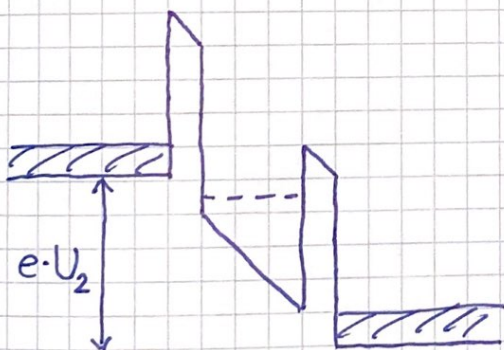
(68)



$$U = 0, I = 0$$



$U = U_1$
 Stor strøm I_1 pga
 resonant tunnelering



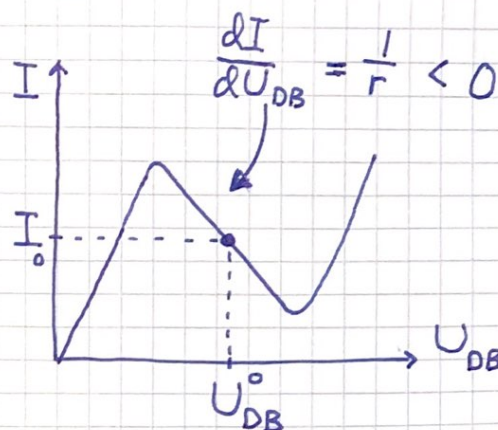
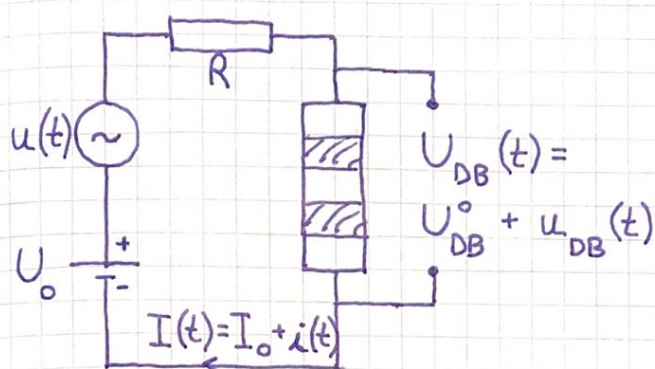
$U = U_2$
 Mindre strøm I_2

Negativ differensiell resistans for spenning
 mellom U_1 og U_2 :

$$r = dU/dI < 0$$

(69)

Anvendelse: AC forsterker



Med $u(t) = 0$: $U_0 = RI_0 + U_{DB}^0$

Med $u(t) = u_0 \sin \omega t$ ($u_0 \ll U_0$):

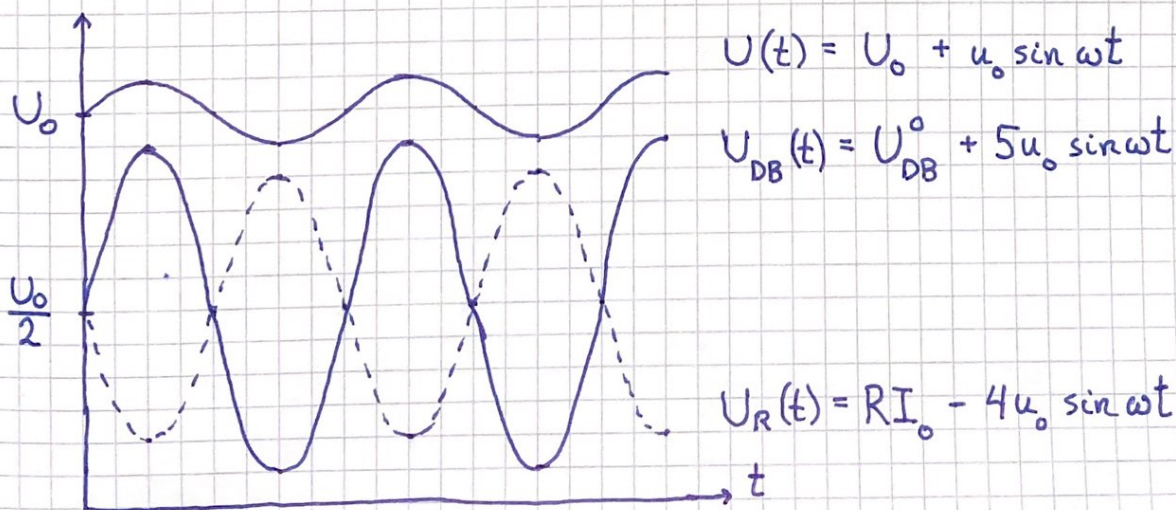
$$u_0 \sin \omega t = u_{DB}(t) + Ri(t)$$

$$= r i(t) + R i(t) = (r + R) i(t)$$

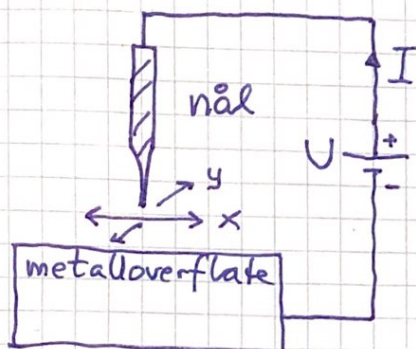
$$\Rightarrow i(t) = \frac{u_0}{r + R} \sin \omega t ; \quad u_{DB}(t) = \frac{u_0 r}{r + R} \sin \omega t$$

Med $R \approx |r|$ blir AC-signalet $u_{DB}(t)$ en forsterket udgave af det påtrykte AC-signalet $u(t)$.

Eks: $R = \frac{4}{5} |r|$, og f.eks. $U_{DB}^0 = RI_0 = \frac{1}{2} U_0$

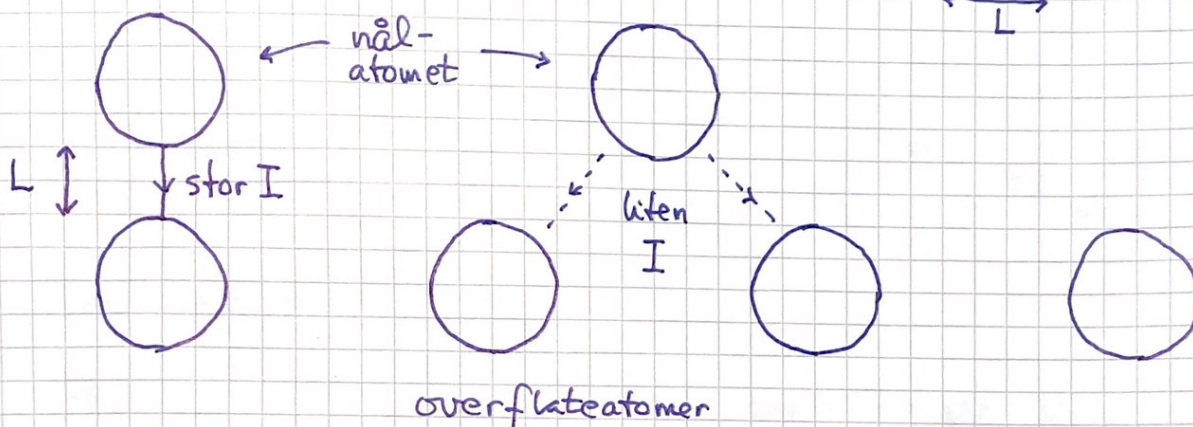


STM (Scanning Tunneling Microscope)



Nål med ett atom ytterst på
Spissen scannes i (xy)-planet
nær metalloverflaten; strømmen
 $I(x, y)$ måles.

På atomær skala:



$$I \sim T \sim \exp(-2\kappa L)$$

$$(\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar)$$

$\Rightarrow I(x, y)$ gir avbildning av overflaten med
atomær oppløsning.

- NP 1986: Binnig og Rohrer, IBM (Zürich)
- Youtube: A boy and his atom
Moving Atoms:
Making the world's smallest movie

(71)

Diracs deltafunksjon

[PCH 3.4, App B ; DFG 2.5 ; IØ 3.3, 2.4.f]

Def. av $\delta(x)$: $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0)$; $f(x)$ kontinuerlig i $x=0$

Noen egenskaper (se f.eks. s. 58-60 H2020 for endel bevis):

- $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$
- $\delta(x) = 0$ for $x \neq 0$; $\delta(0) = \infty$
- $\delta(-x) = \delta(x)$
- $\delta(ax) = \frac{1}{|a|} \cdot \delta(x)$

Fourier - representasjon: $\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk$

Deltafunksjonsnormering:

Med $\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ikx}$ for plane bølger blir

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_k^*(x) \psi_{k'}(x) dx = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(k'-k)x} dx = \delta(k'-k) = \delta(k-k')$$

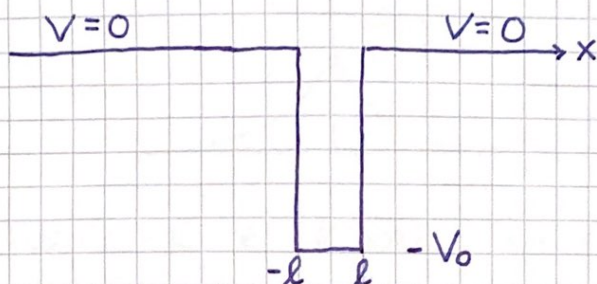
Evt. med $\psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \psi_{p'}^*(x) \psi_p(x) dx &= \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(p-p')x/\hbar} dx \\ &= \frac{1}{\hbar} \delta\left(\frac{p-p'}{\hbar}\right) \\ &= \delta(p-p') \end{aligned}$$

Eksempler med δ -funksjonspotensial:

(72)

Eks 1: δ -funksjonsbrønn



$V_0 \rightarrow \infty$ og $l \rightarrow 0$
slik at $\beta = 2l \cdot V_0$
er endelig;
 $\Rightarrow V(x) = -\beta \cdot \delta(x)$

Har vi bundne tilstander, med $E < 0$?

$x \neq 0$: Da er $V=0$ og $\Psi''(x) = \kappa^2 \Psi(x)$
med $\kappa^2 = -2mE/\hbar^2 = 2m|E|/\hbar^2 > 0$
og løsning $\Psi(x) = C \cdot \exp(\mp \kappa x)$ for $x \gtrless 0$;
dvs $\Psi(0) = C$. Som ventet er $\Psi(x)$ kont.
i $x=0$, mens $\Psi'(x)$ gjør et sprang i $x=0$.

Vi kan bestemme κ , og dermed E , ved å integrere TUSL forbi $x=0$, dvs fra $-\varepsilon$ til $+\varepsilon$, med $\varepsilon \rightarrow 0$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi'' - \beta \delta(x) \Psi = E \Psi$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dx} \Psi' = -\frac{2m\beta}{\hbar^2} \delta(x) \Psi - \frac{2m}{\hbar^2} E \Psi$$

$$\Rightarrow \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \frac{d}{dx} \Psi'(x) dx = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(-\frac{2m\beta}{\hbar^2} \right) \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} \delta(x) \Psi(x) dx + 0$$

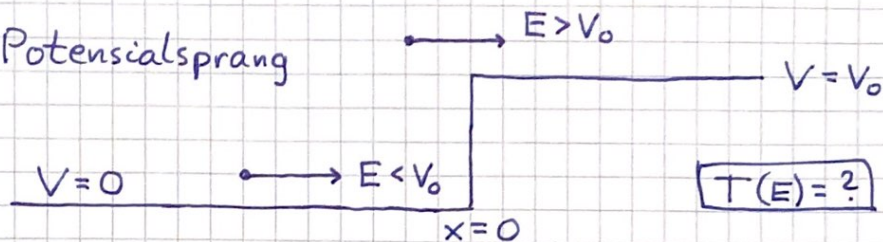
$$\Rightarrow \Psi'(0^+) - \Psi'(0^-) = -\frac{2m\beta}{\hbar^2} \Psi(0)$$

$$\Rightarrow -\kappa C - \kappa C = -\frac{2m\beta}{\hbar^2} \cdot C$$

$$\Rightarrow \kappa = m\beta/\hbar^2$$

$$\Rightarrow E = -\hbar^2 \kappa^2 / 2m = -m\beta^2 / 2\hbar^2$$

Eks: Potentialsprang

Hvis $E < V_0$, er åpenbart $R=1$ og $T=0$.Med $E > V_0$:

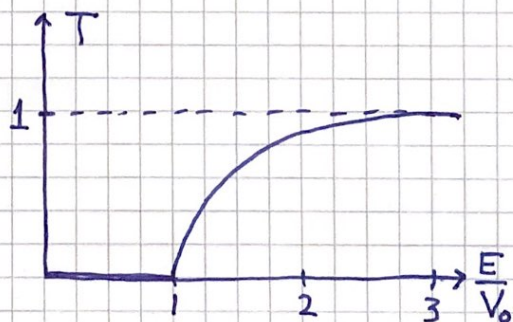
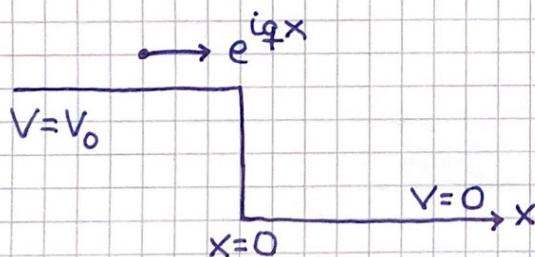
$$\Psi(x) = \begin{cases} e^{ikx} + r e^{-ikx} & ; k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} & (x < 0) \\ t e^{iqx} & ; q^2 = 2m(E - V_0)/\hbar^2 & (x > 0) \end{cases}$$

 Ψ og Ψ' er kont. i $x=0$: $1+r=t$; $ik(1-r)=igt$

$$\Rightarrow r = \frac{k-q}{k+q} ; t = \frac{2k}{k+q}$$

Her er $j_t = |t|^2 \cdot \hbar q / m$ mens j_i og j_r er som før

$$\Rightarrow R = |r|^2 = \left(\frac{k-q}{k+q} \right)^2 ; T = |t|^2 \cdot \frac{q}{k} = \frac{4kq}{(k+q)^2}$$

Som bølge på streng med skjøt i $x=0$!Siden R og T er uendret ved ombytte $k \leftrightarrow q$, fås samme resultat for potentialsprang ned:

QM i 2D og 3D

(75)

[PCH 5 ; DFG 4 ; IØ 5]

Harmonisk oscillator

[PCH 5.1 ; DFG Problem 4.39 ; IØ 5.1]

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2} m (\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2) \\ &= \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z \quad ; \quad \hat{H}_x = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} m \omega_x^2 x^2 \text{ etc.}\end{aligned}$$

TUSL har produktløsninger og separerer i 3 helt tilsvarende ligninger:

$$\Psi(x, y, z) = \phi(x) \cdot \phi(y) \cdot \phi(z)$$

Divisjon av TUSL med Ψ gir

$$\begin{aligned}E = \frac{\hat{H}\Psi}{\Psi} &= \frac{\hat{H}_x \phi(x)}{\phi(x)} + \frac{\hat{H}_y \phi(y)}{\phi(y)} + \frac{\hat{H}_z \phi(z)}{\phi(z)} \\ &= E_x + E_y + E_z\end{aligned}$$

da hvert ledd på høyre side må være konstant.

$$\Rightarrow \hat{H}_x \phi(x) = E_x \phi(x) \quad \text{og tilsv. for } y \text{ og } z$$

$$\Rightarrow E = E_x + E_y + E_z = (n_x + \frac{1}{2})\hbar\omega_x + (n_y + \frac{1}{2})\hbar\omega_y + (n_z + \frac{1}{2})\hbar\omega_z$$

med $n_x, n_y, n_z = 0, 1, 2, \dots$

og med bølgefunksjoner $\phi_{n_x}(x)$, $\phi_{n_y}(y)$ og $\phi_{n_z}(z)$ som for 1D oscillator (s. 62).

Isotrop harmonisk oscillator:

Hvis $\omega_x = \omega_y = \omega_z = \omega$, er

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2} m \omega^2 (x^2 + y^2 + z^2) = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 = V(r)$$

Tilhørende kraft er da en sentralkraft,

$$\vec{F} = -\nabla V = -\hat{r} \partial V / \partial r = -m \omega^2 r \hat{r}$$

Energiegenverdier:

$$E_N = (n_x + \frac{1}{2} + n_y + \frac{1}{2} + n_z + \frac{1}{2}) \hbar \omega = (N + \frac{3}{2}) \hbar \omega ; N = 0, 1, 2, \dots$$

Bølgefunksjoner:

$$\begin{aligned} \Psi_{n_x n_y n_z} &= \left(\frac{m \omega}{\pi \hbar} \right)^{3/4} (2^N \cdot n_x! n_y! n_z!)^{-1/2} e^{-m \omega r^2 / 2 \hbar} \\ &\cdot H_{n_x} \left(\sqrt{\frac{m \omega}{\hbar}} x \right) \cdot H_{n_y} \left(\sqrt{\frac{m \omega}{\hbar}} y \right) \cdot H_{n_z} \left(\sqrt{\frac{m \omega}{\hbar}} z \right) \end{aligned}$$

Degenerasjon:

1D: Alltid 1 egenfunksjon $\Psi_n(x)$ pr energiegenverdi E_n

2D, 3D: Når potensialet $V(\vec{r})$ har en viss symmetri, kan det være flere egenfunksjoner for gitt energi.

Da er energinivået degenerert, med degenerasjonsgrad

$$g_N = \text{antall tilstander med energi } E_N$$

For isotrop harm. osc. i 3D:

$$E_0 = \frac{3}{2} \hbar \omega : \Psi_{000} \Rightarrow g_0 = 1$$

$$E_1 = \frac{5}{2} \hbar \omega : \Psi_{100}, \Psi_{010}, \Psi_{001} \Rightarrow g_1 = 3$$

$E_N = (N + \frac{3}{2}) \hbar \omega$: For gitt $n_x = 0, 1, \dots, N$ kan vi ha $n_y = 0, \dots, N - n_x$ som er $N - n_x + 1$ mulige n_y for gitt n_x .

$$\Rightarrow g_N = \sum_{n_x=0}^N (N - n_x + 1) = N + 1 + N + N - 1 + \dots + 3 + 2 + 1 = \frac{(N+2)(N+1)}{2}$$

(77)

Kan nå ha stasjonære tilstand som sum av flere egenfunksjoner med lik energi, f.eks for $N=1$:

$$\Psi_1(\vec{r}, t) = \{c_x \Psi_{100} + c_y \Psi_{010} + c_z \Psi_{001}\} e^{-iE_1 t/\hbar}$$

med $|c_x|^2 + |c_y|^2 + |c_z|^2 = 1$.

Partikkel i boks

[PCH 5.2; DFG Problem 4.2; IØ 5.3.1]

$V=0$ for $0 < x_j < L_j$ ($j=x, y, z$); $V=\infty$ utenfor

TUSL separerer, og $\Psi=0$ på de 6 grenseflatene

$$\Rightarrow \Psi_{n_x n_y n_z} = \sqrt{2^3/L_x L_y L_z} \sin \frac{n_x \pi x}{L_x} \sin \frac{n_y \pi y}{L_y} \sin \frac{n_z \pi z}{L_z}$$

$$E_{n_x n_y n_z} = (\pi^2 \hbar^2 / 2m) (n_x^2 / L_x^2 + n_y^2 / L_y^2 + n_z^2 / L_z^2)$$

$$n_j = 1, 2, 3, \dots \quad (j=x, y, z)$$

Kubisk boks, $L_x = L_y = L_z$, gir degenerasjon:

$$E_1 = E_{111} = 3\pi^2 \hbar^2 / 2mL^2 \Rightarrow g_1 = 1 \quad (E_1 = 3E_0)$$

$$E_2 = E_{211} = E_{121} = E_{112} = 6\pi^2 \hbar^2 / 2mL^2 \Rightarrow g_2 = 3$$

$$E_3 = E_{221} = 9E_0; E_4 = E_{311} = 11E_0; E_5 = E_{222} = 12E_0$$

$$g_3 = g_4 = g_5 = 3$$

$$E_6 = E_{321} = 14E_0; g_6 = 6$$

Eks 1: Hva er total energi for 10 ikke-vekselvirkende (78) elektroner i grunntilstanden i en boks med sidekanter $30 \text{ \AA}$?

Løsn 1: Pga spinndegenerasjon $g_s = 2$ har vi 2 elektroner med energi $3\pi^2\hbar^2/2mL^2$, 2-3 med energi $6\pi^2\hbar^2/2mL^2$ og de to siste med energi $9\pi^2\hbar^2/2mL^2$.

$$\Rightarrow E_{\text{tot}} = (6 + 36 + 18) \cdot \pi^2\hbar^2/2mL^2 = 30\pi^2\hbar^2/mL^2 = \underline{\underline{2.49 \text{ eV}}}$$

Eks 2: Hvor tett ligger energinivåene for elektroner i en boks med $L = 1 \text{ mm}$? (Dvs en makroskopisk boks.)

$$\text{Løsn 2: } \Delta E \sim \pi^2\hbar^2/2mL^2 = 3.7 \cdot 10^{-13} \text{ eV}$$

Dvs, praktisk talt kontinuerlig spektrum.

Tilstandstetthet (Density of states; DOS) [PCH 5.2.2]

$$N(E) = \int_0^E g(E) dE = \# \text{ tilstander mellom } 0 \text{ og } E$$

$$g(E) = dN/dE = \# \text{ tilst. pr energienhet}$$

$$\text{1D: } E_n = n^2 \pi^2 \hbar^2 / 2mL^2$$

$\Rightarrow$ 2 tilst. ($g_s = 2$) pr lengdeenhet langs n -aksen

$$\Rightarrow N_1(E) = 2 \cdot \sqrt{2mL^2 E / \pi^2 \hbar^2} = \# \text{ tilst. på } (0, E)$$

$$\Rightarrow g_1(E) = dN_1/dE = \frac{\sqrt{2m}}{\pi \hbar} L \cdot E^{-1/2} = \text{DOS i 1D}$$

$$\text{Pr lengdeenhet : } \frac{\sqrt{2m}}{\pi \hbar} E^{-1/2}$$

(79)

$$2D: E = (n_x^2 + n_y^2) \pi^2 \hbar^2 / 2m L^2$$

$\Rightarrow$ 2 tilst. pr flateenhet i (n_x, n_y) -planet

$$\Rightarrow N_2(E) = 2 \cdot \frac{1}{4} \cdot \pi (n_x^2 + n_y^2) = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{2m L^2}{\pi^2 \hbar^2} \cdot E$$

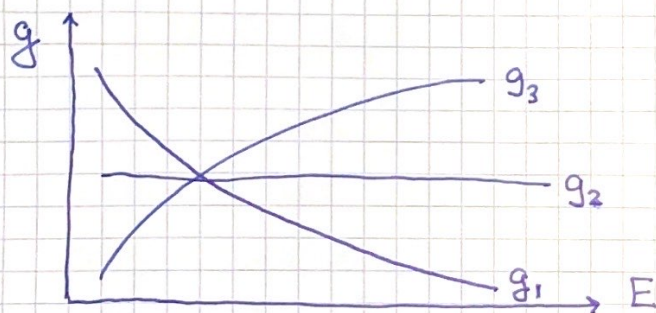
$$\Rightarrow g_2(E) = \frac{m}{\pi \hbar^2} \cdot L^2 = \text{DOS i 2D ; uavh. av } E$$

$$3D: E = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \pi^2 \hbar^2 / 2m L^2$$

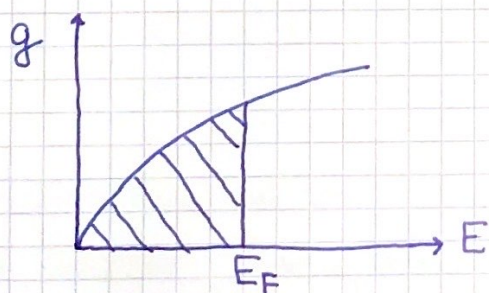
$\Rightarrow$ 2 tilst. pr volumenhet i (n_x, n_y, n_z) -rommet

$$\Rightarrow N_3(E) = 2 \cdot \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{3/2} = \frac{\pi}{3} \left(\frac{2m L^2 E}{\pi^2 \hbar^2} \right)^{3/2}$$

$$\Rightarrow g_3(E) = \frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \cdot L^3 \cdot E^{1/2} = \text{DOS i 3D}$$

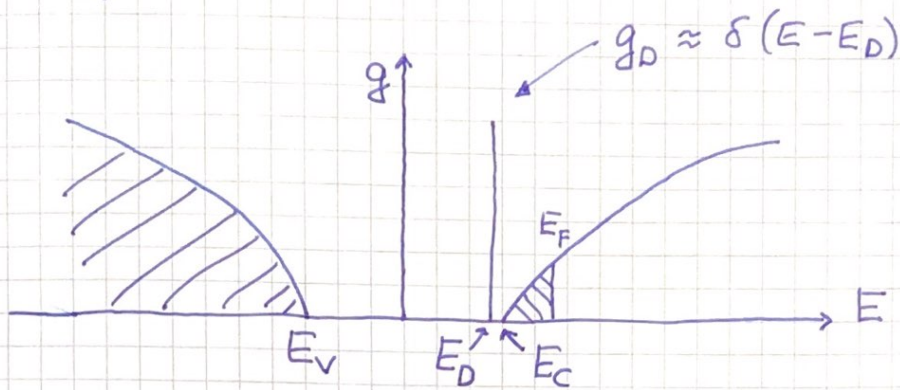


Et materiale leder strøm ($\sigma > 0$; $\vec{j} = \sigma \cdot \vec{E}$)
når det er ledige tilstander like over okkuperte
tilstander. Metall:

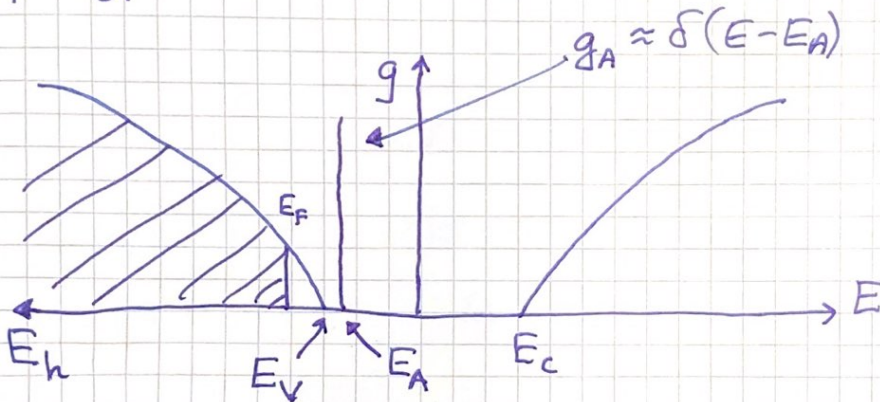


Høy tilstandstetthet ved
 E_F (Fermienergien)
gir høy ledningsebene σ

n-type halvleder:

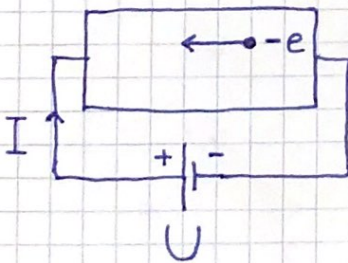


p-type halvleder:

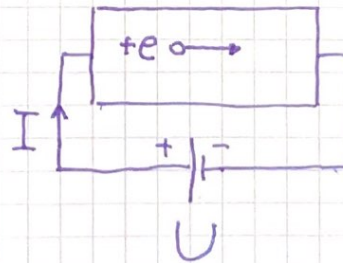


Elektroner / hull eksiteres fra E_D / E_A til ledningsbånd / valensbånd.
Materialet blir "svakt metallisk".

n-type: $n \gg p$



p-type: $p \gg n$

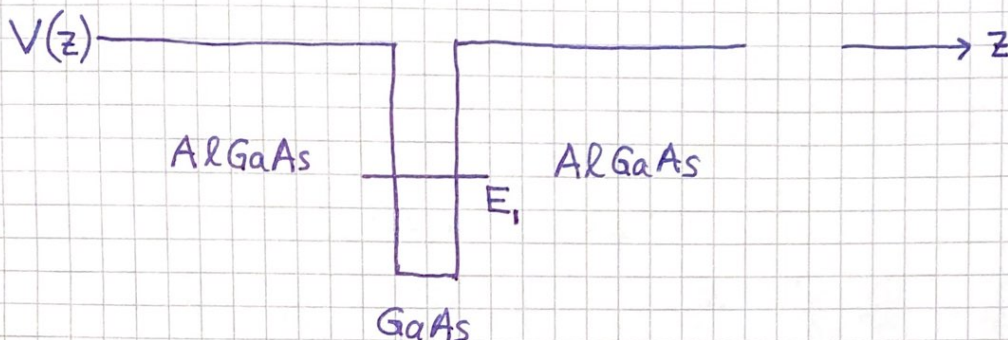


$g(E_F)$ mye mindre i halvleder enn i metall
 $\Rightarrow$ mindre ledningsevne i halvleder enn i metall

Isotropt potensial i 2D [PCH 5.3]

(81)

Kan lage en essensielt todimensjonal verden for elektroner med (f.eks) en smal potensialbrønn med en bundet tilstand:

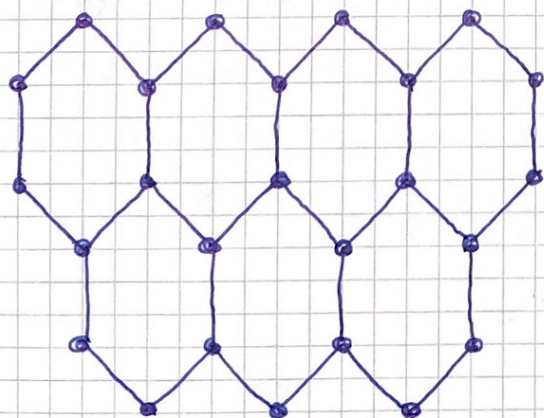


Elektroner i nivået E_1 ser et 2D potensial $V(x, y)$, som er isotropt dersom

$$V(x, y) = V(r) \quad (r = \sqrt{x^2 + y^2})$$

Mye spennende kan gjøres med en slik todimensjonal elektrongass (2DEG); jf. TFY4340 Nanofysikk.

Grafen er et annet eksempel:



2D heksagonalt
gitter av C-atomer
(ikke isotropt pot. V)

TUSL i polarkoordinater ; μ = partikkelens masse, m = kvantetall for dreieimpulsen :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(r, \varphi) + V(r) \Psi(r, \varphi) = E \Psi(r, \varphi)$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad \varphi = \arctan(y/x)$$

$$x = r \cos \varphi, \quad y = r \sin \varphi$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

Utleddning (foreleses ikke) :

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} ; \quad \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{x}{r} = \cos \varphi ; \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} = \sin \varphi$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{-y/x^2}{1 + y^2/x^2} = -\frac{y}{r^2} = -\frac{\sin \varphi}{r}$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{1/x}{1 + y^2/x^2} = \frac{x}{r^2} = \frac{\cos \varphi}{r}$$

$$\Rightarrow \nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial}{\partial y}$$

Sett inn og pass på at operatorene $\frac{\partial}{\partial r}$ og $\frac{\partial}{\partial \varphi}$ i $\partial/\partial x$ "til venstre" også virker på $\partial/\partial x$ "til høyre", og tilsvarende for $(\partial/\partial y)(\partial/\partial y)$, selvsagt.

Diverse ledd kansellerer heldigvis, og vi får

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

"qed"

Som vanlig har TUSL produktløsn.

(83)

$$\Psi(r, \varphi) = R(r) \cdot \Phi(\varphi)$$

og separerer i en lign. for $R(r)$ og en for $\Phi(\varphi)$.

Multipliser TUSL med $-2\mu r^2/\hbar^2 \Psi$ og samle "r-saker" og "φ-saker" på hver sin side:

$$\frac{r^2 R''}{R} + \frac{r R'}{R} - \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [V(r) - E] = - \frac{\Phi''}{\Phi} = m^2$$

Hvis $V(r)$ er kjent, kan radialdelen $R(r)$ og de tillatte energiverdiene E bestemmes.

Her fokuserer vi imidlertid på vinkeldelen, som bestemmes av ligningen

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \Phi \quad (m^2 = \text{konstant})$$

med løsning $\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}$, og med entydige løsninger,

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$$

dersom

$$e^{im\varphi} = e^{im(\varphi + 2\pi)} = e^{im\varphi} e^{im \cdot 2\pi}$$

dvs

$$e^{im \cdot 2\pi} = 1$$

dvs

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Vi skal vise at $\Phi_m(\varphi) = e^{im\varphi}$ er egenfunk. til $\hat{L}_z$, som for bevegelse i xy-planet er operator for både L_z og $L = |\vec{L}|$, siden $L_x = L_y = 0$.

$$\begin{aligned}\vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} = (x\hat{x} + y\hat{y}) \times (p_x\hat{x} + p_y\hat{y}) \\ &= (xp_y - yp_x)\hat{z} = L_z\hat{z}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \hat{L}_z &= x\hat{p}_y - y\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ &\stackrel{(5.82)}{=} \frac{\hbar}{i} \left[r \cos\varphi \left(\sin\varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right. \\ &\quad \left. - r \sin\varphi \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \right] \\ &= \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}\end{aligned}$$

[Et naturlig resultat: For lineær impuls i z-retning har vi operatoren $\hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}$. For dreieimpuls om z-aksen har vi operatoren $\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$.]

$$\text{Fra før: } \hat{p}_z e^{ip_z z/\hbar} = p_z e^{ip_z z/\hbar}$$

Da må $\Phi_m(\varphi)$ være egenfunksjon til $\hat{L}_z$ med egenverdi $m\hbar$:

$$\hat{L}_z \Phi_m = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} e^{im\varphi} = m\hbar e^{im\varphi} = m\hbar \Phi_m$$

Da er selvsagt også

$$\hat{L}_z \Psi_m(r, \varphi) = \hat{L}_z R(r) e^{im\varphi} = m\hbar \Psi_m(r, \varphi),$$

og utg.punktet var $\hat{H} \Psi_m(r, \varphi) = E \Psi_m(r, \varphi)$.

Dvs: $\hat{H}$ og $\hat{L}_z$ har felles egenfunksjoner.

Kompatible størrelser [PCH 4.1; DFG 3.5; IA 4.1] (85)

A og B er kompatible hvis de kan ha skarpe verdier samtidig, $\Delta A = 0$ og $\Delta B = 0$.

Da kommuterer $\hat{A}$ og $\hat{B}$, $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$.

Skarpe verdier A og B betyr at partikkelen er i en stasjonær tilstand ψ som er egenfunkt. til $\hat{A}$ og $\hat{B}$,
 $\hat{A}\psi = A\psi$ og $\hat{B}\psi = B\psi$.

Dvs: Vi kan finne felles egenfunksjoner for to operatører som kommuterer.

Eks: Med isotrop $V(r)$ i 2D fant vi felles egenf. $\psi_m(r, \varphi) = R(r) \exp(im\varphi)$ for $\hat{H}$ og $\hat{L}_z$.

Vi ser uten videre at $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$, siden

$$\hat{L}_z = (\hbar/i) \partial/\partial\varphi$$

$$\hat{H} = (-\hbar^2/2\mu) \left\{ \partial^2/\partial r^2 + \frac{1}{r} \partial/\partial r + \frac{1}{r^2} \partial^2/\partial\varphi^2 \right\} + V(r)$$

Dermed kan partikkelen ha skarp energi E og dreieimpuls $L = L_z$ samtidig.

Eks2: $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$ og $\hat{p}_z$ kommuterer med hverandre.

Da kan en partikkel ha skarp $\vec{p}$.

Og da er det en fri partikkel, som beskrives av plan bølge

$$\psi(\vec{r}) = \exp(i\vec{p} \cdot \vec{r}/\hbar),$$

som er egenfunksjon til både $\hat{p}_x$, $\hat{p}_y$ og $\hat{p}_z$.

Symmetri og paritet

[PCH 4.2; IØ 4.2]

(86)

Paritetsoperatoren $\hat{P}$ speiler en funksjon gjennom origo:

$$\hat{P} \Psi(\vec{r}) = \Psi(-\vec{r})$$

Egenfunkt. til $\hat{P}$ må oppfylle $\hat{P} \Psi(\vec{r}) = p \Psi(\vec{r})$ med $p = \text{konstant}$. To muligheter:

Like paritet: $\Psi(-\vec{r}) = \Psi(\vec{r}) \Rightarrow p = +1$

Odde " " : $\Psi(-\vec{r}) = -\Psi(\vec{r}) \Rightarrow p = -1$

Speiling gjennom origo innebærer:

1D: $x \rightarrow -x$

2D: $x, y \rightarrow -x, -y$ ert $r, \varphi \rightarrow r, \varphi + \pi$

3D: $x, y, z \rightarrow -x, -y, -z$

$r, \theta, \varphi \rightarrow r, \pi - \theta, \varphi + \pi$ (kulekoordinat)

$\rho, \varphi, z \rightarrow \rho, \varphi + \pi, -z$ (sylinderkoordinat)

Eks: Isotrop $V(r)$ i 2D

$$\begin{aligned} \hat{P} \Psi_m(r, \varphi) &= \Psi_m(r, \varphi + \pi) = R(r) e^{im(\varphi + \pi)} \\ &= (-1)^m \Psi_m(r, \varphi) \end{aligned}$$

$\Rightarrow p = (-1)^m$, dvs like paritet for $m = 0, \pm 2, \dots$
og odde paritet for $m = \pm 1, \pm 3, \dots$

Eks2: Isotrop harmonisk oscillator i 2D

$$\hat{P} \Psi_{n_x n_y}(x, y) = \Psi_{n_x n_y}(-x, -y) = (-1)^{n_x} (-1)^{n_y} \Psi_{n_x n_y}(x, y)$$

$$\Rightarrow p = (-1)^{n_x + n_y} ; n_x + n_y = 0, 1, 2, \dots$$

Merk: Må lage lin. komb. av minst to $\Psi_{n_x n_y}(x, y)$ for å oppnå egenfunksjoner til $\hat{L}_z$.

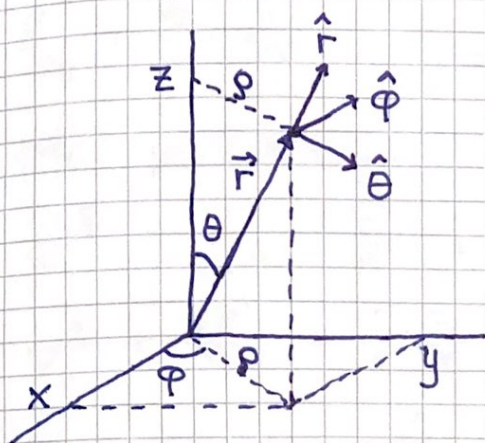
Dreieimpuls i 3D

[PCH 5.4; D3G 4.3; IØ 5.2]

(87)

Vi trenger kulekoordin.

(og kartesiske koord.):



$$z = r \cos \theta, \quad \rho = r \sin \theta$$

$$x = \rho \cos \varphi, \quad y = \rho \sin \varphi$$

$$\hat{r} \times \hat{\theta} = \hat{\varphi}, \quad \hat{\varphi} \times \hat{r} = \hat{\theta}$$

$$\hat{\theta} \times \hat{\varphi} = \hat{r}$$

$$d\vec{s} = \hat{r} dr + \hat{\theta} r d\theta + \hat{\varphi} \rho d\varphi$$

$$\hat{L} = \vec{r} \times \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \vec{r} \times \nabla = \frac{\hbar}{i} r \hat{r} \times \nabla$$

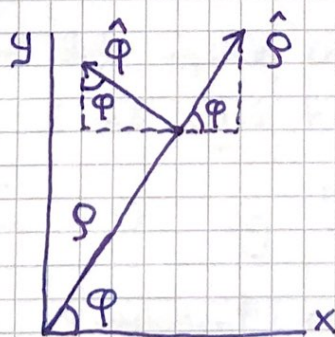
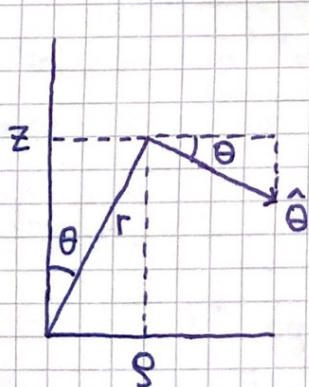
∇ i kulekoordin:

$$df = \frac{\partial f}{\partial r} dr + \frac{\partial f}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial f}{\partial \varphi} d\varphi = \nabla f \cdot d\vec{s}$$

$$= (\nabla f)_r dr + (\nabla f)_\theta r d\theta + (\nabla f)_\varphi \rho d\varphi \quad (\rho = r \sin \theta)$$

$$\Rightarrow \nabla = \hat{r} \frac{\partial}{\partial r} + \hat{\theta} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \hat{\varphi} \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\Rightarrow \hat{L} = \frac{\hbar}{i} \left(\hat{\varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} - \hat{\theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \quad [\hat{L}_r = 0, \text{ selvsagt}]$$



$$\hat{\varphi} = -\hat{x} \sin \varphi + \hat{y} \cos \varphi$$

$$\hat{\theta} = \hat{y} \cos \theta - \hat{z} \sin \theta$$

$$\hat{y} = \hat{x} \cos \varphi + \hat{y} \sin \varphi$$

Vi setter inn for $\hat{\varphi}$ og $\hat{\theta}$ i $\hat{L}$ og får:

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(-\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cos\varphi \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\varphi \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\varphi} \quad (\text{som i 2D, selvagt})$$

Med produktregel for derivasjon gir dette:

$$\hat{\vec{L}}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)$$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{\vec{L}}^2$$

$$\text{Dermed: } \hat{H} = \hat{K}_r + \hat{K}_L + V$$

$$\text{med } \hat{K}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) \quad [\text{radiell beregelse}]$$

$$\hat{K}_L = \frac{1}{2\mu r^2} \hat{\vec{L}}^2 \quad [\text{angulær ---}]$$

Anta isotropt potensial $V(r)$. Da ser vi at

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{\vec{L}}^2] = 0, \quad [\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_z] = 0$$

Dvs, E , L^2 og L_z er kompatible størrelser som kan ha skarpe verdier samtidig. Og vi kan finne felles egenfunksjoner for $\hat{H}$, $\hat{\vec{L}}^2$ og $\hat{L}_z$.

Med isotrop V er det fysisk ingenting spesielt med z -aksen, så vi må også ha

$$[\hat{H}, \hat{L}_x] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{L}_y] = 0 \quad \text{og} \quad [\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_x] = 0, \quad [\hat{\vec{L}}^2, \hat{L}_y] = 0$$

Dvs, E , L^2 og en komponent av $\vec{L}$ kan ha skarpe verdier samtidig.

(89)

Men hele $\vec{L}$ kan ikke være skarp (unntak: $L=0$)
fordi $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$ og $\hat{L}_z$ ikke kommuterer innbyrdes:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_y, \hat{L}_z] f(\theta, \varphi) &= -\hbar^2 \left[\cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\varphi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi}, \frac{\partial}{\partial\varphi} \right] f(\theta, \varphi) \\ &= +\hbar^2 \left[-\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cos\varphi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right] f(\theta, \varphi) = i\hbar \hat{L}_x f(\theta, \varphi) \end{aligned}$$

Dvs: $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x$ og syklisk ombytte gir

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y$$

Dvs: Bare en komponent av $\vec{L}$ kan være skarp.

Ettersom $\hat{H}$, $\hat{L}^2$ og $\hat{L}_z$ har felles egenfunksjoner, prøver vi produktløsninger

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi)$$

slik at $\Phi(\varphi) = e^{im\varphi}$; $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

er egenfunk. til $\hat{L}_z$ med egenv. $L_z = m\hbar$.

$\hat{L}^2$ avhenger av θ og φ (ikke av r), så egenverdilign. for $\hat{L}^2$ blir

$$\hat{L}^2 Y(\theta, \varphi) = L^2 Y(\theta, \varphi)$$

med

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\varphi) = \Theta(\theta) \cdot e^{im\varphi}$$

Siden $[L] = [\hbar]$, setter vi

$$L^2 = \hbar^2 \cdot l(l+1)$$

der l er en dim.løs konstant.

Innsetting gir nå en lign. for $\Theta(\theta)$, for gitt m : (90)

$$\left\{ \frac{d^2}{d\theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} + l(l+1) \right\} \Theta = 0$$

Skifter variabel: $x = \cos \theta$

$$\sin \theta = \sqrt{1-x^2}; \quad dx/d\theta = -\sin \theta = -\sqrt{1-x^2}$$

$$\frac{d\Theta}{d\theta} = \Theta' \frac{dx}{d\theta} = -\Theta' \cdot \sqrt{1-x^2}; \quad \Theta' = \frac{d\Theta}{dx}$$

$$\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} = \frac{d}{dx} \left(-\Theta' \sqrt{1-x^2} \right) \cdot \frac{dx}{d\theta} = (1-x^2) \Theta'' - x \Theta'$$

$$\Rightarrow (1-x^2) \Theta'' - 2x \Theta' - \frac{m^2}{1-x^2} \Theta + l(l+1) \Theta = 0$$

$m = 0$:

Gir Legendres ^{diff.} ligning

$$(1-x^2) \Theta'' - 2x \Theta' + l(l+1) \Theta = 0$$

Løses med potensrekke

$$\Theta(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n$$

som gir rekursjonsformelen

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} = \frac{n(n+1) - l(l+1)}{(n+1)(n+2)}$$

Når n blir stor, er

$$\frac{a_{n+2}}{a_n} \approx \frac{n}{n+2}, \quad \text{dvs } \Theta(x) \approx \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n} x^n$$

som divergerer for $x=1$ ($\theta=0$) hvis rekke ikke bryter av. Dvs, akseptabel løsning bare hvis $l=n$, dvs $l=0, 1, 2, \dots$. Løsningene er Legendrepolynomene

$$P_l(x): P_0(x)=1, P_1(x)=x, P_2(x)=\frac{1}{2}(3x^2-1), \dots$$

$$\text{Rodrigues' formel: } P_l(x) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l$$

$m \neq 0$:

(91)

Mer "kronglete"; se s. 44-45 i Tillegg 5 for detaljer. Siden lign. inneholder m^2 , får vi samme løsning for m og $-m$; de assosierte Legendrefunksjonene $P_l^m(x)$, som kan genereres fra $P_l(x)$:

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x)$$

For partikkel i isotrop $V(r)$ er både dreieimpulsen $L = |\vec{L}|$ og komponentene kvantisert:

$$L = \sqrt{l(l+1)} \hbar ; \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

$$L_z = m \hbar ; \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$$

Må selvsagt ha $|L_z| \leq |\vec{L}|$; dermed $m \leq l$.

Egenfunksjonene til $\hat{L}_z$ og $\hat{L}^2$ kalles sfæriske harmoniske, evt. kuleflatefunksjoner:

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \cdot e^{im\varphi}$$

med

$$\Theta_{lm}(\theta) = \begin{cases} P_l(\cos\theta) & ; \quad m=0 \\ P_l^m(\cos\theta) & ; \quad m \neq 0 \end{cases}$$

Normering:

$$\iint |Y_{lm}|^2 d\Omega = \int_{\theta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} |Y_{lm}|^2 \sin\theta d\theta d\varphi = 1$$

Ortogonalitet:

$$\iint Y_{lm}^* Y_{l'm'} d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Paritet:

Speiling gjennom origo

$$\Rightarrow \cos\theta \rightarrow \cos(\pi - \theta) = -\cos\theta$$

$$e^{im\varphi} \rightarrow e^{im(\varphi + \pi)} = (-1)^m e^{im\varphi}$$

$$\Rightarrow \text{For } m=0: Y_{l0} = P_l(\cos\theta) \Rightarrow p = (-1)^l$$

$$\text{For } m \neq 0: Y_{lm} = P_l^m(\cos\theta) \cdot e^{im\varphi}$$

$$\text{Siden } P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} (d^m/dx^m) P_l(x), \quad [x = \cos\theta]$$

$$\text{blir } p = (-1)^{l-m} \cdot (-1)^m = (-1)^l$$

$$\text{Dermed, for alle } Y_{lm}: \hat{P} Y_{lm} = (-1)^l Y_{lm}$$

Terminologi (fra spektroskopi på 1800-tallet):

l -verdi	0	1	2	3	4	5
bokstavangivelse	s	p	d	f	g	h

(s = sharp, p = principal, d = diffuse,
f = fundamental, g, h = alfabetisk etter f)

Polardiagram: Kurve der abstanden fra origo
angir verdien av $|Y_{lm}|^2(\theta)$, alternativt $|Y_{lm}|(\theta)$.

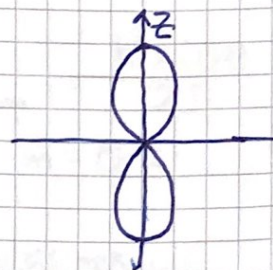
(Husk: $|Y_{lm}|$ avhenger ikke av φ .)

$$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \quad (s)$$

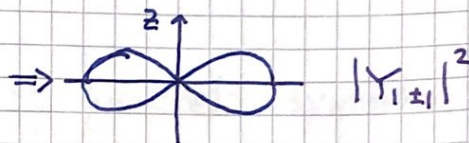


$$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r} = p_z$$

$$\Rightarrow |Y_{10}|^2 = \frac{3}{4\pi} \cos^2\theta$$



$$Y_{1\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

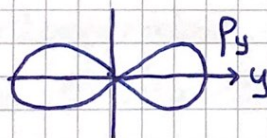
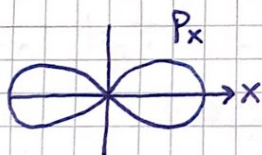


$$\Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} (Y_{1-1} - Y_{11}) = \sqrt{\frac{3}{16\pi}} \sin\theta (e^{-i\varphi} + e^{i\varphi})$$

$$= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} = p_x$$

$$+ \frac{i}{\sqrt{2}} (Y_{1-1} + Y_{11}) = \sqrt{\frac{3}{16\pi}} \sin\theta \left(\frac{-1}{i}\right) (e^{-i\varphi} - e^{i\varphi})$$

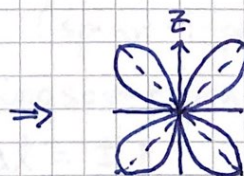
$$= \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} = p_y$$



d-funksjoner, $l=2$:

$$Y_{20} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$$

$$Y_{2\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\varphi}$$



$$Y_{2\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$$

Kvantisert rotasjonsenergi [PCH 5.5; DJG Prob 4.24; IØ 5.3] (94)

Beskriver molekyler som stive legemer med treghetsmoment I :

$$K = \frac{1}{2} I \vec{\omega}^2; \quad \vec{L} = I \vec{\omega} \Rightarrow K = \frac{1}{2I} L^2$$

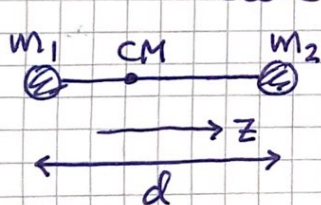
$$\text{Kvantisering: } \hat{K} = \frac{1}{2I} \hat{L}^2$$

$$\text{Eigenverdiligning: } \hat{K} Y_{lm} = K_l Y_{lm} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I} Y_{lm}$$

med $l=0,1,2,\dots$ og $m=0,\pm 1,\dots,\pm l$

Degenerasjonsgrad: $g_l = 2l+1$ for rotasjonsnivå l

Eks: Toatomige molekyler (og generelt symmetriske lineære molekyler)



$$I = I_{CM} = I_x = I_y = \mu \cdot d^2 \quad \left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)$$
$$I_z = 0$$

Her er $\mu \gg \frac{1}{2} u$ og $d \gg 1 \text{ \AA}$, slik at $\frac{\hbar^2}{I} \leq 8 \text{ meV}$ for alle toatomige molekyler, dvs betydelig mindre enn $k_B T$ ved romtemperatur, ca 25 meV.

De to kvadratiske frihetsgradene, $\frac{1}{2} I \omega_x^2$ og $\frac{1}{2} I \omega_y^2$, bidrar dermed med $2 \cdot \frac{1}{2} k_B$ til C_V pr molekyl.

Uvalgregel ved absorpsjon og emisjon av foton:

Pga at fotonet har spinn $\pm \hbar$ (spinn-1-partikkel), kan molekylet gjennomgå en strålingsovergang (dvs abs/em av foton) som gir $\Delta l = \pm 1$.

Energibevarelse gir da (her: emisjon)

$$h\nu = K_l - K_{l-1} = \hbar^2 l / I$$

Radialligning med isotrop $V(r)$

[PCH 5.6 ; DFG 4.1 ; IØ 5.4]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{L}^2 + V(r) \right] R \cdot Y_{lm} = E R \cdot Y_{lm}$$

- Bruk $\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$ og multipliser ligningen med $-2\mu/\hbar^2 Y_{lm}$
- Innfør $u(r) = r \cdot R(r)$; da er $R'' + \frac{2}{r} R' = \frac{u''}{r}$
- Multipliser ligningen for u med $-\hbar^2 r/2\mu$

Gir en TUSL i 1D,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} u'' + V_{\text{eff}}^l u = E u$$

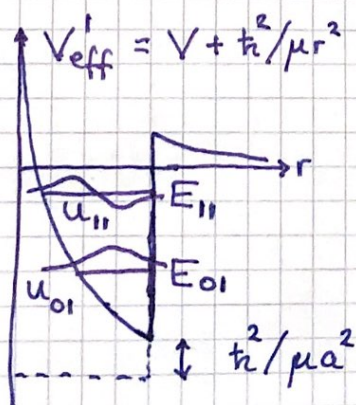
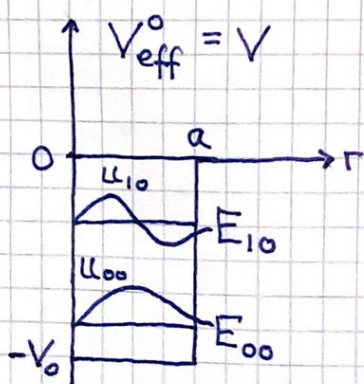
med et l -avhengig effektivt potensial

$$V_{\text{eff}}^l(r) = V(r) + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

Når $l > 0$, blir området nær $r=0$ klassisk forbudt pga det frastøtende sentrifugalbidraget

$$\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

Eks: $V(r) = -V_0$ for $r \leq a$; $V(r) = 0$ for $r > a$



Bundne tilstander

$u_{n_r l}(r)$ med

$n_r = 0, 1, \dots$

nul punkter ;

energiegenverdier

$$E_{n_r l} = E_{00}, E_{01}, \dots$$

Coulombpotensialet. Hydrogenatomet

[PCH 5.7 ; DFG 4.2 ; IØ 5.5]

$$V_{\text{eff}}^l(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}$$

$$Z = 1, 2, 3, \dots \text{ for } H, He^+, Li^{2+}, \dots$$

Vi fokuserer på relativbevegelsen til de to partiklene elektronet (masse m_e) og kjernen (masse $M \gg m_e$; $M = m_p \approx 1836 m_e$ for hydrogen). Tyngdepunktbevegelsen til atomet (ionet) er uinteressant her.

Relativbevegelsen tilsvarer en partikkel med redusert masse μ gitt ved

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{M}$$

$$\text{For H-atomet : } \mu = 0.9995 m_e \approx m_e$$

Vi innfører dimensjonsløs koordinat og energi:

$$\rho = r \cdot \sqrt{-8\mu E/\hbar^2}$$

$$\lambda = (Ze^2/4\pi\epsilon_0\hbar) \cdot \sqrt{-\mu/2E}$$

der $E < 0$; vi skal finne bundne tilstander.

Vi dividerer ligningen med $4E$ og får:

$$u'' + \left[\frac{\lambda}{g} - \frac{l(l+1)}{g^2} - \frac{1}{4} \right] u = 0 ; \quad u'' = \frac{d^2 u}{dg^2} \quad (97)$$

$l=0$: $u'' + [\lambda/g - 1/4] u = 0$

Vi "prøver" $u = g e^{-g/2}$, som gir $u'' = e^{-g/2} (g/4 - 1)$

og dermed $e^{-g/2} (g/4 - 1 + \lambda - g/4) = 0$

som er oppfylt dersom $\lambda = 1$, dvs (med $Z=1$)

$$E = - \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \approx -13.6 \text{ eV}$$

$l > 0$: Vi prøver nå $u = g^{l+1} e^{-g/2}$, som gir

$$u'' = e^{-g/2} \left(\frac{1}{4} g^{l+1} - (l+1) g^l + l(l+1) g^{l-1} \right) \text{ slik at}$$

ligningen er oppfylt for $\lambda = l+1$.

Ettersom høyere potenser av g muligens også fungerer, prøver vi nok en gang en potensrekke,

$$u(g) = e^{-g/2} v(g) \quad \text{med} \quad v(g) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k g^{l+1+k}$$

Ligningen for $v(g)$ blir

$$v'' - v' + \left[\frac{\lambda}{g} - \frac{l(l+1)}{g^2} \right] v = 0$$

og innsetting av potensrekke gir rekursjonsformelen

$$\frac{c_k}{c_{k-1}} = \frac{l+k-\lambda}{k \cdot (2l+1+k)} ; \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

For $k \gg 1$ er $c_k / c_{k-1} \approx 1/k$, dvs $v(g) \sim e^g$,
dvs $u(g) \sim e^{g/2} \rightarrow \infty$ når $g \rightarrow \infty$, dvs rekke
må bryte av, dvs $\lambda = \text{et heltall } n \geq l+1$.

(98)

$$\Rightarrow \lambda = n = l+1 + n_r \quad ; \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

n = hovedkrantetall

n_r = radielt kuantetall

$$\left. \begin{array}{l} l=0 \Rightarrow n=1, 2, 3, \dots \\ l=1 \Rightarrow n=2, 3, \dots \end{array} \right\} \text{dvs } n=l+1, l+2, \dots$$

Dvs: For gitt n er $l=0, 1, \dots, n-1$

Energiegenverdiene:

$$E_n = - \frac{\mu Z^2 e^4}{32 \pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\mu c^2 \cdot \frac{Z^2 \alpha^2}{2 n^2}$$

$$\approx -13.6 \text{ eV} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad ; \quad n=1, 2, 3, \dots$$

Degenerasjon: For gitt n er $l=0, 1, \dots, n-1$
og for gitt l er $m=0, \pm 1, \dots, \pm l$

$$\Rightarrow g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n-5) + (2n-3) + (2n-1)$$

$$= 2n + 2n + 2n + \dots = 2n \cdot \frac{n}{2} = \underline{\underline{n^2}}$$

Coulombpotensialet er spesielt: E avhenger av summen av n_r og l .

Andre isotrope potensial i 3D vil gi energier som avhenger av både n_r og l , med degenerasjonsgrad $g_l = 2l+1$.

For elektroner kommer spinndegenerasjon $g_s=2$ i tillegg, for hver eneste orbital $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$.

Siden $n = l+1 + n_r$, har vi ^{her} ikke 3 men 2 uavhengige kvantetall. Vanlig å bruke l og n (men vi kunne ha brukt l og n_r):

$$R_{nl} = \rho^l e^{-\rho/2} \sum_{k=0}^{n_r} c_k \rho^k ; \quad c_k = c_{k-1} \cdot \frac{k - (n_r + l)}{k(k + 2l + 1)}$$

($k = 1, 2, \dots, n_r$)

Her er summen over k et Laguerre-polynom av grad n_r .

Bohr-radien:

Innsetting for E_n gir $\rho = r \cdot \frac{2}{na}$ med $a = \frac{\hbar}{\mu c Z \alpha}$.

Med H-atomet, dvs $Z=1$ og $\mu \approx m_e$, er

$$a \approx a_0 = \frac{\hbar}{m_e c \alpha} \approx 0.529 \text{ \AA}$$

Radialfunksjoner (unormerte) for $n=1, 2, 3$:

n_r	l	n	$R_{nl}(r)$	Orbitalnavn
0	0	1	$\exp(-r/a)$	1s
1	0	2	$\exp(-r/2a)(1 - r/2a)$	2s
0	1	2	— " — (r/a)	2p
2	0	3	$\exp(-r/3a)(1 - 2r/3a + 2r^2/27a^2)$	3s
1	1	3	— " — $(r/a - r^2/6a^2)$	3p
0	2	3	— " — (r^2/a^2)	3d

Normering: $\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)$ (100)

$$\iiint |\Psi|^2 d^3r = 1 \quad ; \quad d^3r = r^2 dr \sin\theta d\theta d\varphi$$

Vi normerer R_{nl} og Y_{lm} hver for seg:

$$\Rightarrow \int_0^\infty R_{nl}^2(r) r^2 dr = \int_0^\infty u_{nl}^2(r) dr = 1 \quad (u_{nl} = R_{nl} \cdot r)$$

$\Rightarrow u_{nl}^2 \cdot dr = dP_{nl}$ = sanns. for å finne elektronet i kuleskall mellom r og $r+dr$.

Radialtetthet: $\frac{dP_{nl}}{dr} = u_{nl}^2$

Ortogonalitet: $\iiint \Psi_{n'l'm'}^* \Psi_{nlm} d^3r = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$

Forventningsverdier (av isotrope størrelser):

$$\begin{aligned} \langle f(r) \rangle_{nlm} &= \iiint f(r) R_{nl}^2 Y_{lm}^2 r^2 dr d\Omega \\ &= \int_0^\infty f(r) u_{nl}^2(r) dr \end{aligned}$$

Eks: Radiell utstrekning av en bølgefunksjon kan uttrykkes som $\langle r \rangle$, men også f.eks. som $\langle 1/r \rangle^{-1}$.

$$\langle 1/r \rangle_{nlm}^{-1} = \left\{ \int_0^\infty \frac{1}{r} u_{nl}^2 dr \right\}^{-1} = \dots = n^2 a$$

(= radien i Bohrs klassiske baner)

$$\langle r \rangle_{nlm} = \frac{a}{2} (3n^2 - l^2 - l)$$

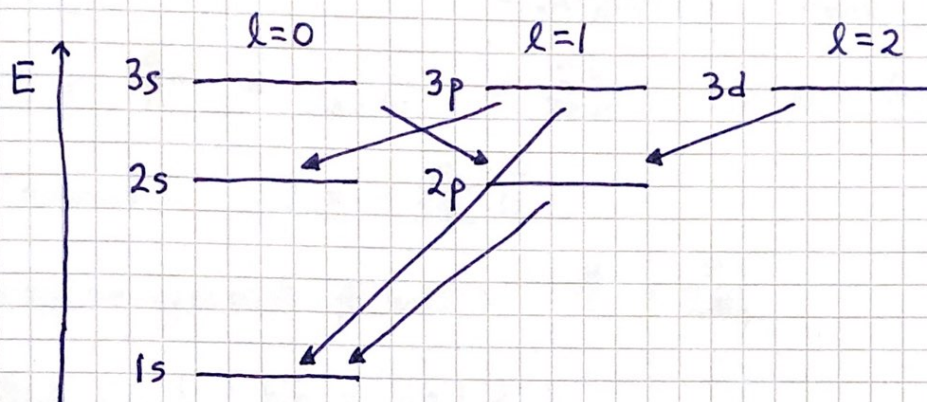
Med f.eks. $n=3, l=0$: $\langle 1/r \rangle^{-1} = 9a$; $\langle r \rangle = \frac{27}{2} a$

Utvalgsregler for strålingsoverganger

(101)

[PCH 9.1 ; DFG 9.3.3 ; IØ 5.5.c]

H-atomet (og andre atomer) kan absorbere og emittere fotoner. Som nevnt har fotonet spinn $\pm \hbar$ og dreieimpulsbevarelse gir derfor tillatte overganger dersom $\Delta l = \pm 1$ (og i tillegg $\Delta m = 0, \pm 1$) for elektronet.



Balmeresenien : Mellom $n=2$ og $n > 2$

Lyman --- : --- $n=1$ og $n > 1$

Paschen --- : --- $n=3$ og $n > 3$

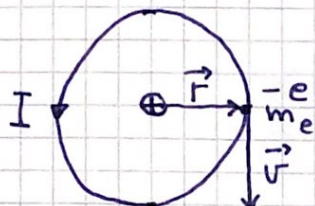
For et elektron i $2s$ -tilstanden må andre mekanismer enn emisjon av foton til for å komme seg til grunntilstanden ($1s$). Derfor er levetiden τ i $2s$ -tilst. lang:

$$\tau_{2s} \approx 0.1s \quad ; \quad \tau_{2p} \approx 1ns$$

Dreieimpuls, magnetfelt og spinn

[PCH 8.3 ; DFG 4.4 ; IØ 6.1.1.c , 12.1]

Klassisk atom:



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

$$\mu = |\vec{\mu}| = |I \vec{A}| = I \cdot \pi r^2$$

= magnetisk moment

$$I = \frac{e}{T} = \frac{e}{2\pi r/v} = \frac{e v}{2\pi r} \Rightarrow \mu = \frac{1}{2} e v r$$

Dermed: $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$

Gyromagnetisk forhold: $\frac{\mu}{L} = \frac{e}{2m_e}$

Bohr: $L = n\hbar$; $n = 1, 2, 3, \dots$

$$\mu = n \cdot e\hbar/2m_e = n \cdot \mu_B$$
 ; $\mu_B = \text{Bohr magneton}$

Schrödinger: $L = \sqrt{l(l+1)} \hbar$; $l = 0, 1, \dots, n-1$

$$L_z = m\hbar$$
 ; $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$

Magnetisk dipol i magnetfelt $\vec{B}$:

$$\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B} = \text{dreiemoment p\aa dipolen}$$

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \text{pot. energi}$$

$$\vec{F} = -\nabla V = \nabla(\vec{\mu} \cdot \vec{B}) = \text{kraft p\aa dipolen}$$

$$\Rightarrow \vec{F} = 0 \text{ n\aa } \vec{B}\text{-feltet er uniformt}$$

Larmor - precesjon :

N2 for rotasjon : $\vec{\tau} = \frac{d\vec{L}}{dt}$

Med $\vec{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{B}$ og $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \frac{e}{2m_e} \vec{B} \times \vec{L}$$

Må ha samme løsning som lign. for uniform sirkelbevegelse, $\vec{v} = \vec{\omega} \times \vec{r}$, eller

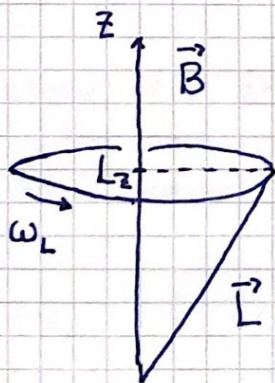
$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{\omega} \times \vec{r}$$

Med $\vec{\omega} = \omega \hat{z}$ roterer $\vec{r}$ omkring z-aksen,

$$x(t) = r \cos \omega t, \quad y(t) = r \sin \omega t, \quad z = \text{konst.}$$

Med $\vec{B} = B \hat{z}$ vil dermed $\vec{L}$ rotere (precesere) om z-aksen med Larmorfrekvensen

$$\omega_L = \frac{eB}{2m_e}$$



$$L_x(t) = L_0 \cos \omega_L t$$

$$L_y(t) = L_0 \sin \omega_L t$$

$$L_z = \text{konst.}$$

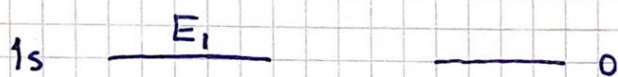
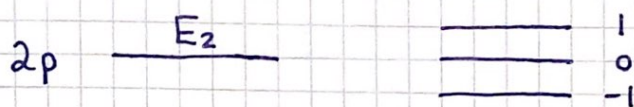
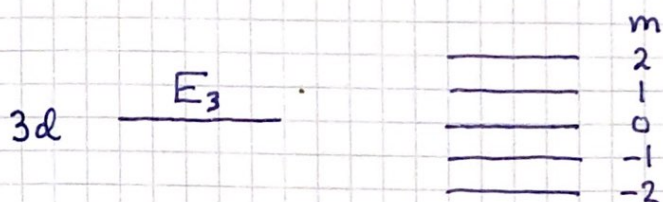
$$L_0^2 = L^2 - L_z^2 = L_x^2 + L_y^2$$

Zeemaneffekt (P. Zeeman, 1897, NP 1902) :

(104)

Et $\vec{B}$ -felt opphever degenerasjonen for tilstander med $l > 0$. Med $\vec{B} = B \hat{z}$:

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m_e} L_z B = \frac{e\hbar}{2m_e} m B = m \mu_B B ; m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$$



$B = 0$

$B \neq 0$

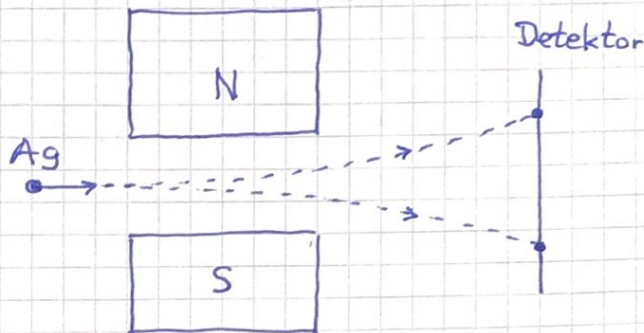
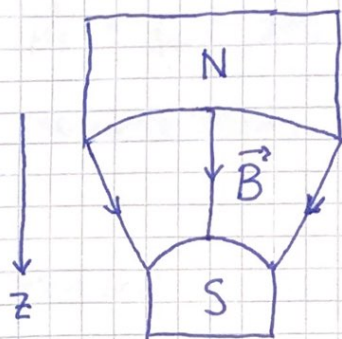
- Hvor stor er $\Delta E = \mu_B B$ med $B = 7T$?
- Hvor mange tillatte strålingsoverganger har vi her ?

$$\Delta E = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ J/T} \cdot 7T \approx 0.4 \text{ meV}$$

9 tillatte mellom 3d og 2p, 3 mellom 2p og 1s.
(Men bare 3 ulike fotonenergier mellom 3d og 2p, og tilsvarende mellom 2p og 1s.)

Spinn:

Stern og Gerlach (1922) sendte sølvatomer (Ag , $Z=47$) gjennom et inhomogent magnetfelt:



Kraft på sølvatomene:

$$F_z = -\frac{dV}{dz} = -m \cdot \mu_B \cdot \frac{dB}{dz} ; m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$$

Forventet $2l+1$ ulike avbøyninger, men eksp. gav to.

Goudsmit og Uhlenbeck foreslo i 1925 at elektronet har ~~en~~ indre dreie^{impuls}moment, et spinn $\vec{S}$, med et tilhørende magnetisk moment $\vec{\mu}_s$. Og at $\vec{S}$ er kvantisert på samme måte som $\vec{L}$:

$$L = |\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar ; L_z = m \hbar ; m = -l, -l+1, \dots, l$$

$$S = |\vec{S}| = \sqrt{s(s+1)} \hbar ; S_z = m_s \hbar ; m_s = -s, -s+1, \dots, s$$

Stern-Gerlach-eksp. viser nå at m_s bare har 2 mulige verdier, $m_s = -\frac{1}{2}$ og $m_s = +\frac{1}{2}$, og dermed $s = \frac{1}{2}$.

[Ag har elektronkonfigurasjon $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$, med $\vec{L} = 0$. Totalt spinn er $\frac{1}{2}$ siden de 46 elektronene i orbitalene 1s til 4d inngår parvis med $m_s = \frac{1}{2}$ og $m_s = -\frac{1}{2}$.]

I analogi til at $\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L}$ kunne en forvente (106)
 at $\vec{\mu}_s = -\frac{e}{2m_e} \vec{S}$, men eksperimenter gir $\vec{\mu}_s \approx -\frac{e}{m_e} \vec{S}$.
 Nøyaktige eksperimenter gir

$$\vec{\mu}_s = g_s \cdot \left(-\frac{e}{2m_e}\right) \cdot \vec{S} \quad \text{med } g_s = 2.002319304374 \pm 8 \cdot 10^{-12}$$

Nøyaktig teori, kvanteelektrodynamikk (QED) gir
 $g_s = 2.00231930$ (!)

Protonet og nøytronet er også spinn- $\frac{1}{2}$ -partikler,
 med $s = \frac{1}{2}$ og $m_s = \pm \frac{1}{2}$. Magnetisk moment er:

$$\vec{\mu}_p = g_p \cdot \frac{e}{2m_p} \cdot \vec{S}_p \quad ; \quad g_p = 5.59$$

$$\vec{\mu}_n = g_n \cdot \frac{e}{2m_n} \cdot \vec{S}_n \quad ; \quad g_n = -3.83$$

Siden $m_p, m_n \gg m_e$ er atomers magn. moment
 i hovedsak bestemt av elektronenes spinn og dreieimpuls.

Som vi gjorde for $\vec{L}$ velger vi nå egentilstander
 χ_+ ($m_s = \frac{1}{2}$; spinn opp) og χ_- ($m_s = -\frac{1}{2}$; spinn ned)
 felles for $\hat{S}^2$ og $\hat{S}_z$, og kommuteringsrelasjoner

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z \quad \text{osv.} \quad \text{og} \quad [\hat{S}^2, \hat{S}_j] = 0 \quad (j=x, y, z)$$

$$\text{Egenvektorer: } \chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

$$\chi_+^\dagger = (1 \ 0), \quad \chi_-^\dagger = (0 \ 1)$$

$$\text{Normering: } \chi_+^\dagger \chi_+ = (1 \ 0) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = 1 \quad ; \quad \chi_-^\dagger \chi_- = 1$$

$$\text{Ortogonalitet: } \chi_+^\dagger \chi_- = \chi_-^\dagger \chi_+ = 0$$

Spinn-operatorer:

$$\hat{S}_z = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_z$$

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_x$$

$$\hat{S}_y = \frac{\hbar}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} = \frac{\hbar}{2} \sigma_y$$

$$\Rightarrow \hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 = \frac{3\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} ; \hat{S}_j^2 = \frac{\hbar^2}{4} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Paulimatrisene: $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ ($j = x, y, z$)

Eks: Hva er $\langle S_x \rangle$ for elektron i tilstand χ_+ ?

$$\text{Løsn: } \langle S_x \rangle = \chi_+^\dagger \hat{S}_x \chi_+ = \frac{\hbar}{2} (1 \ 0) \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \underline{\underline{0}}$$

Som ventet: χ_+ er egentilstand for $\hat{S}_z$.

Da er S_x (og S_y) uskarpe, med sanns. $\frac{1}{2}$ for at en måling av S_x (og S_y) gir $\frac{\hbar}{2}$ og $-\frac{\hbar}{2}$.

Siden $\langle S_x^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{4}$ (alltid) er

$$\Delta S_x = \sqrt{\langle S_x^2 \rangle - \langle S_x \rangle^2} = \frac{\hbar}{2} \quad (\text{og } \Delta S_y = \frac{\hbar}{2})$$

Atomer. Det periodiske system. MolekylerPauliprinsippet - med begrunnelse

[PCH 8.5; DFG 5.1; IØ 6.1.1]

(W. Pauli, 1925, NP 1945)

Elektroner (og andre elementærpartikler) er identiske partikler, og ombytte av to elektroner har ingen målbar effekt:

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

Her er $\Psi(1,2)$ en topartikkeltilstand, og
 $1 = (\vec{r}_1, m_{s1})$, $2 = (\vec{r}_2, m_{s2})$.

Bosoner: $\Psi(1,2) = \Psi(2,1)$, symmetrisk ved ombytte $1 \leftrightarrow 2$. Eks: Fotoner, ${}^4_2\text{He}$ (superflytende under 2.172 K, null viskositet), Cooper-par (to elektroner som tiltrekker hverandre via gittervibrasjoner i krystaller ved lave nok temperaturer; gir opphav til superledning, null resistivitet).

Bosoner har heltallig spinn.

Med enpartikkeltilstander ϕ_i og ϕ_j :

$$\Psi_s(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_i(1) \phi_j(2) + \phi_j(1) \phi_i(2) \} = \Psi_s(2,1)$$

Bose-Einstein-kondensasjon: Alle bosonene i systemet kan ved lav nok temperatur befinne seg i samme (enpartikkel-) grunntilstand ϕ_0 .

Fermioner: $\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$, antisymmetrisk ved ombytte $1 \leftrightarrow 2$. Eks: Elektroner, protoner, nøytroner. Fermioner har halvtallig spinn.

$$\Psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_i(1) \phi_j(2) - \phi_j(1) \phi_i(2) \} = -\Psi_A(2,1)$$

Hvis de to elektronene er i samme enpartikkeltilstand, dvs $\phi_i = \phi_j$, ser vi at $\Psi_A(1,2) = 0$. Dermed:

To elektroner kan ikke befinne seg i samme enpartikkeltilstand.

Pauliprinsippet

Anyoner: $\Psi(1,2) = e^{i\theta} \Psi(2,1)$ med $\theta \neq n \cdot \pi$

Beskrevet teoretisk allerede i 1977 av

Jon Magne Leinaas og Jan Myrheim ved UiO.

Ref: JL Nuovo Cimento B, 37, 1-23.

Mulig å realisere slike partikler i 2D.

Påvist eksperimentelt i 2020.

Det periodiske system

Grunntilstand for H-atomet: Elektronet i 1s.

Elektronkonfigurasjon: $1s^1$

Numersk løsning av TUSL for andre atomer gir en lignende struktur, med økende energi

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d \dots$$

Aufbau-prinsippet: Atomets grunntilstand har inntil 2 elektroner (med motsatt spinn) i orbitaler med lavest mulig energi.

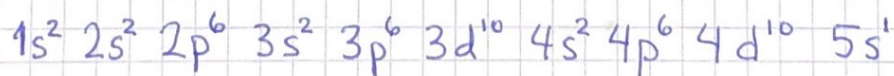
Hund's (første) regel: Atomets totale spinn er størst mulig.

Et par eksempler:

C (karbon, $Z=6$): $1s^2 2s^2 2p^2$



Ag (sølv, $Z=47$):



$$L=0, \quad S_z = \pm \frac{\hbar}{2}$$

Edelgasser:

He: $1s^2$, Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$, Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$...

Betydelig energigap fra høyeste okkuperte til laveste ledige tilstand. Derfor lite reaktive.

Alkalimetaller:

Li: $1s^2 2s^1$, Na: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 = [\text{Ne}] 3s^1$, ...

Har ett forholdsvis løst bundet elektron som kan avgis eller deles med f.eks. halogener.

Halogener:

F: $[\text{He}] 2s^2 2p^5$, Cl: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^5$, ...

Mangler ett elektron for å oppnå edelgasskonfigurasjon.

Danner stabile salter med alkalimetallene, f.eks. NaCl.

Innskuddsmetaller:

Cu (kobber, $Z=29$)
Sc (scandium, $Z=21$) - ~~Zn (zink, $Z=30$)~~: Delvis fylt 3d

Y (yttrium, $Z=39$) - Ag (sølv, $Z=47$): Delvis fylt 4d

Kan ha ulike oksidasjonstall (f.eks. Fe^{2+} , Fe^{3+}).

Dermed en "rik kjemi". Inngår ofte i katalyse, dvs reduserer energibarrieren og øker hastigheten for ulike kjemiske reaksjoner.

Molekyler

Enpartikkeltilstander, molekylorbitaler (MO), for elektroner i et molekyl kan konstrueres som lineære kombinasjoner (LC) av atomære orbitaler (AO), kjent som LCAO:

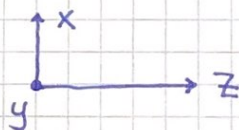
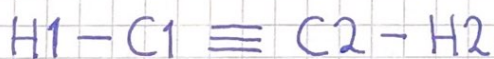
$$\psi = \sum_j c_j \phi_j$$

$\swarrow$ MO
 $\nwarrow$ AO

Grunntilstanden for molekylet:

- Inntil 2 elektroner i hver MO slik at total energi blir så lav som mulig.
- Atomposisjoner $\{\vec{R}_i\}$, dvs bindingslengder og -vinkler, slik at netto kraft er lik null på alle atomene i molekylet.

Eks: Acetylen (etyn) C_2H_2



Lineært molekyl. 14 elektroner. 2 elektroner i hver av de 7 MO som har lavest mulig energi.

Vi lager ulike MO med utgangspunkt i AO sentrert på de ulike atomene: $1s(H)$, $1s(C)$, $2s(C)$, $2p(C)$.

Potensialet er symmetrisk mhp molekylets massesenter (CM) midt mellom C-atomene. De ulike MO må derfor ha paritet ± 1 mhp CM.

$$\psi_1 = 1s(C1) + 1s(C2) = 1\sigma_g$$

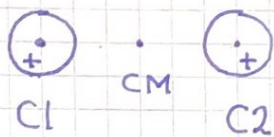
(113)

(Notasjon: Greske symboler $\sigma, \pi, \dots$ for MO.)

Tyskspråklig angivelse av paritet:

g = gerade, $p = +1$; u = ungerade, $p = -1$)

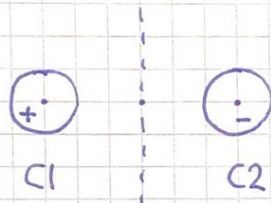
Visualisering ("polaridiagram"):



Ingen nodeplan.

(3D generalisering av nullpunkter i 1D.)

$$\psi_2 = 1s(C1) - 1s(C2) = 1\sigma_u$$

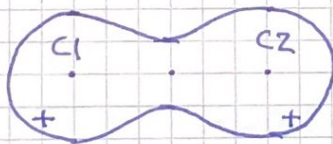


1 nodeplan:

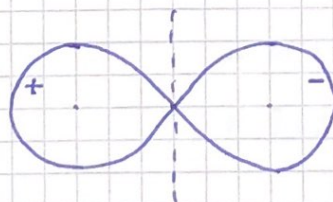
$\psi_2 = 0$ i xy-planet

Vi forventer $E_1 < E_2$ og $E_1 \approx E_2$.

$$\psi_3 = 2s(C1) + 2s(C2) = 2\sigma_g$$



$$\psi_4 = 2s(C1) - 2s(C2) = 2\sigma_u$$



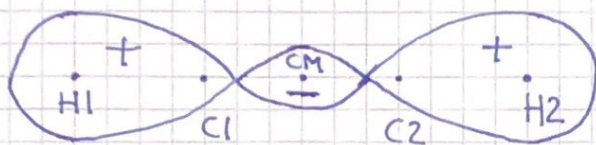
Forventer

$E_3 < E_4$

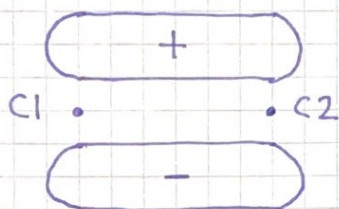
men ikke

veldig ulike.

$$\psi_5 = 1s(H1) - 2p_z(C1) + 1s(H2) + 2p_z(C2) = 3\sigma_g$$



$$\left. \begin{aligned} \psi_6 &= 2p_x(C1) + 2p_x(C2) = \pi_{ux} \\ \psi_7 &= 2p_y(C1) + 2p_y(C2) = \pi_{uy} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{Nodeplan i hver} \\ \text{yz- og xz-planet.} \end{array}$$



$$E_6 = E_7$$

Elektronkonfigurasjon: $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 \pi_{ux}^2 \pi_{uy}^2$

Numerisk beregnede energinivåer (Hartree-Fock-metoden)

MO	Energi (eV)	
$1\sigma_g$	-305.7	
$1\sigma_u$	-306.6	
$2\sigma_g$	-28.2	
$2\sigma_u$	-20.8	
$3\sigma_g$	-18.6	
π_{ux}, π_{uy}	-11.3	(Highest Occupied MO)
$3\sigma_u$	+4.1	(Lowest Unoccupied MO)
π_{gx}, π_{gy}	+5.0	