

# INNLEDNING TIL KVANTEMEKANIKK

①

[PCH 1; IØ1;

Klassisk fysikk ca 1900 :

- Newtons lover [I. Newton, 1687]. Galileisk relativitet.
- Termodynamikk. Statistisk mekanikk. [W. Thomson (Lord Kelvin), 1854; L. Boltzmann, 1875; .....]
- Lys er bølger. Maxwells ligninger. [J. C. Maxwell, 1865; H. R. Hertz, 1887] Interferens, diffraksjon.
- Materie er partikler. Atomer (gresk: udelelig). Elektron(er), med negativ ladning, i jevnt fordelt positiv ladningsfordeling ("rosinboller").  
[J. J. Thomson, 1897, NP1906] (NP: Nobel Prize)

Fullstendig, korrekt teori?

Nei, diverse problemer med klassisk fysikk, både før og etter 1900.

Vi ser på noen av disse.

- Linjespektre : Ulike stoffer absorberer og emitterer elektromagnetisk stråling med bestemte bølglengder.

Eksempler :

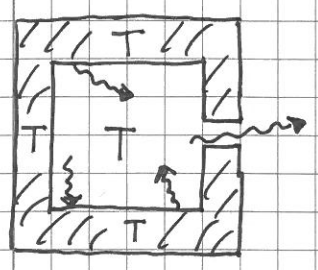
Na, gult lys,  $\lambda = 589 \text{ nm}$  [ T. Melville, 1752 ]

Mørke linjer i solspekteret pga absorpsjon i atmosfæren [ W. H. Wollaston, 1802 ; J. von Fraunhofer, 1814 (574 mørke linjer) ]

H, Balmer-serien,  $\lambda = 410, 434, 486, 656 \text{ nm}$  i den synlige delen av spekteret [ J. Balmer, 1885 ]

- Lysfarten i vakuum er den samme i alle inertialsystemer. Galileisk relativitet holder ikke for lys. [ Michelson (NP1907) & Morley, 1887 ]

- Stråling fra svart legeme :



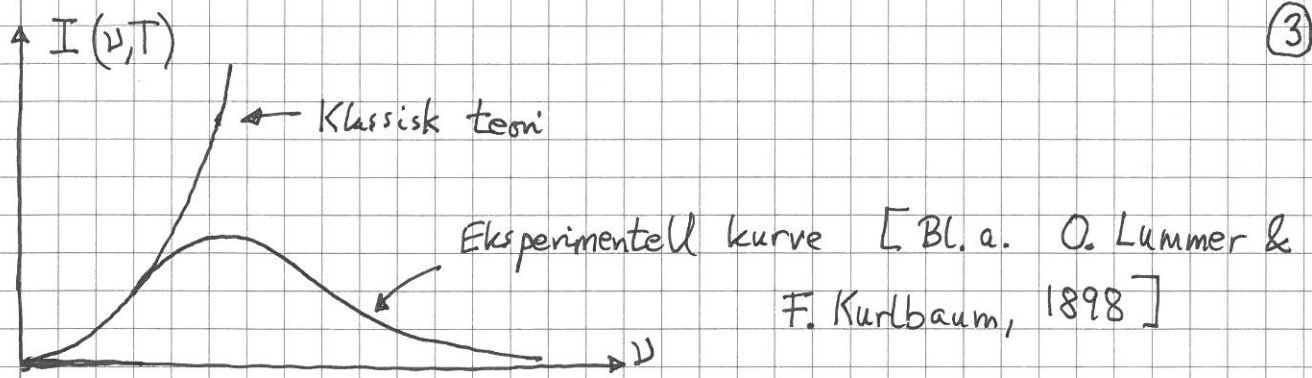
$I(\nu, T)$  = utstrålt effekt pr flateenhet og frekvensenhet

dvs:  $I(\nu, T) \cdot d\nu$  = utstrålt effekt pr flateenhet med frekvenser mellom  $\nu$  og  $\nu + d\nu$ .

Klassisk fysikk gir  $I(\nu, T) = \frac{2\pi \nu^2}{c^2} k_B T$ , Rayleigh-Jeans lov [ Rayleigh 1900; Jeans 1905 ]

(Stående EM bølger i hulrommet, "svingemoder" (harmonisk oscillator), midlere energi  $2 \cdot \frac{1}{2} k_B T$  pr svingemode i følge ekvipartisjonsprinsippet.)





Klassisk fysikk OK for lave frekvenser (evt. høye temperaturer), men helt feil for høye frekvenser.

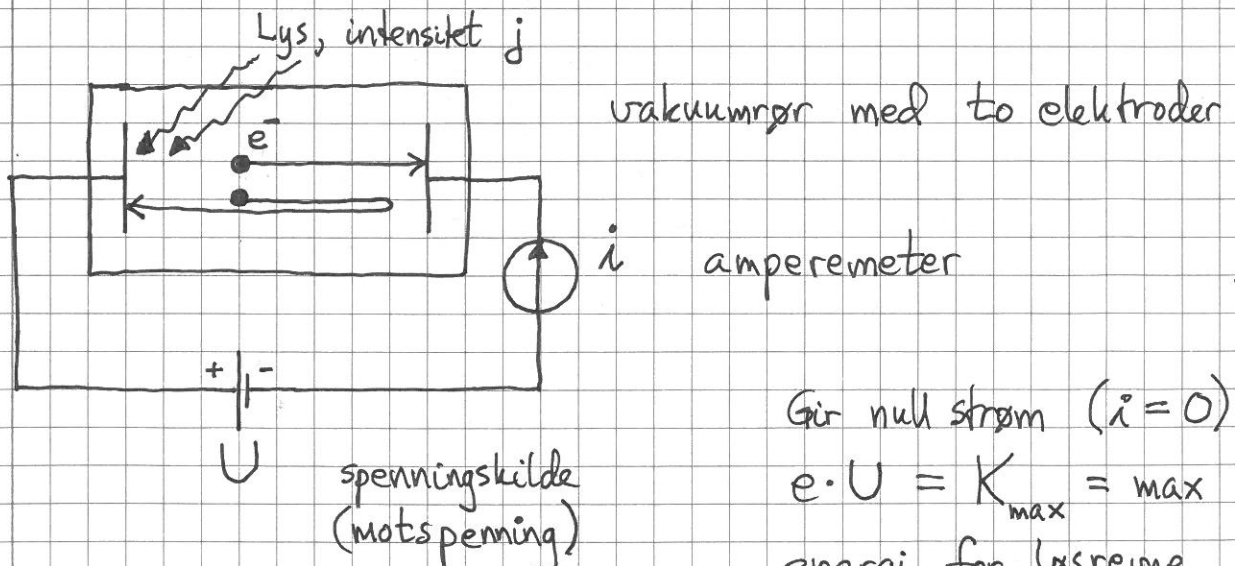
"Ultrafiolett katastrofen": Total energistrøm

$$j(T) = \int_0^{\infty} I(\nu, T) d\nu \rightarrow \infty \text{ i klassisk modell fordi}$$

$$I \rightarrow \infty \text{ når } \lambda = \frac{c}{\nu} \rightarrow 0.$$

• Fotoelektrisk effekt:

Lys (EM stråling) inn mot metalloverflate slår løs elektroner fra metallet.



Gir null strøm ( $i = 0$ ) når  $e \cdot U = K_{\max} = \max \text{ kin. energi for løsrevne elektroner}$  ;  
 $U = \text{terskelspenning}$

Exp: H. Hertz 1887; P. Lenard 1900;  
 R. Millikan 1914 (NP 1923)

Med klassisk elektromagnetisme:

- $j = c \cdot \epsilon_0 \cdot E^2$  er uavhengig av  $\nu$

$\Rightarrow$  forventer  $U$  og  $i$  uavhengig av  $\nu$

- Siden elektronene er bundet til metallet, kreves en minsteenergi  $W$ , frigjøringsarbeidet, for å rive løs elektroner

$\Rightarrow$  forventer en viss tid for å få  $i > 0$  hvis  $j$  er tilstrekkelig liten

- Økende  $j$  betyr økt energi absorbert av elektroden

$\Rightarrow$  forventer økt  $K_{\max}$  og dermed økt terskelspenning  $U$  når  $j$  økes; forventer  $U$  uavhengig av  $\nu$

Ekspementene viste at dette er helt feil:

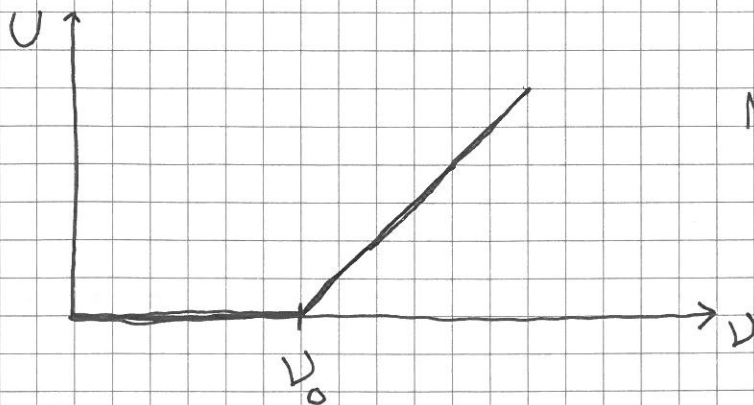
- Strømmen  $i$  avhenger av frekvensen  $\nu$ .

- Monokromatisk lys med  $\nu < \nu_0$  (= terskelefrekvensen) gir  $i = 0$ , uavhengig av  $j$ .

- Med  $\nu > \nu_0$  blir  $i > 0$  umiddelbart.

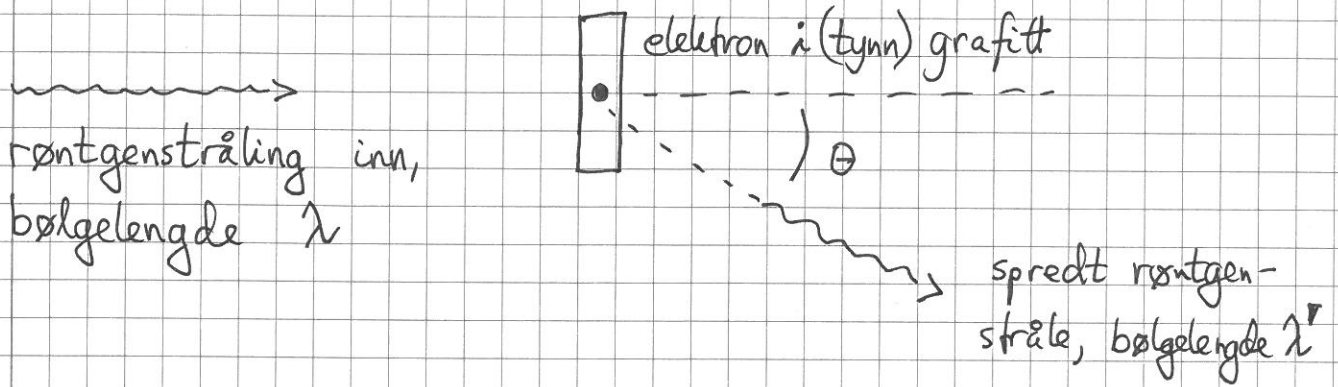
- Terskelspenningen  $U$  avhenger av  $\nu$ , men ikke av  $j$ .

$U = 0$  hvis  $\nu < \nu_0$ .  $U$  øker lineært med  $\nu$  hvis  $\nu > \nu_0$ :



Millikan 1914 (NP 1923)

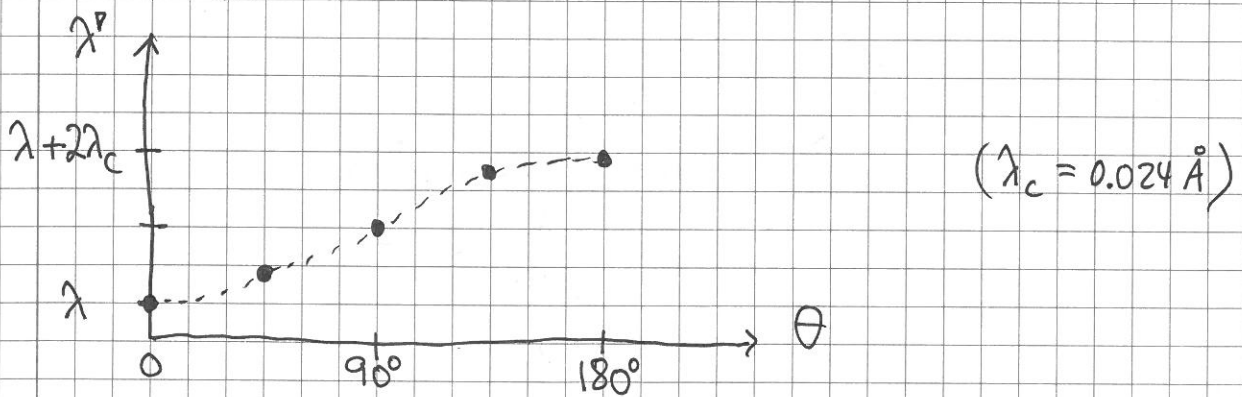
Compton - effekten :



Klassisk teori (Maxwell):

Oscillerende felt  $\vec{E}(t)$  i innkommende EM bølge med frekvens  $\nu = c/\lambda$  påvirker elektronet med oscillerende kraft  $\vec{F}(t) = -e\vec{E}(t)$ . Elektronet settes i svingninger med samme frekvens  $\nu$ , og sender dermed ut EM bølger med samme frekvens  $\nu$ , dvs  $\lambda' = \lambda$ .

A. H. Comptons eksperiment (1923, NP 1927):



$C_V$  for 2-atomige gasser:

Klassisk termodynamikk tilsier  $C_V = \frac{7}{2}R$  for molar varmekapasitet (3 kvadratiske bidrag til indre energi pga translasjon, 2 pga rotasjon, 2 pga vibrasjon).

Exp. gar  $C_V \approx 2.5R \dots!$  (ved romtemperatur)

• Interferens med partikler :

1925-1928 : Davisson & Germer ; diffraksjon av elektroner mot Ni-krystall

[Davisson & Thomson NP 1937]

1961 : Dobbeltspalte-eksperiment med elektroner; Jönsson (Interferens)

1989 : Tonomura et al ; dobbeltspalte-eksp. med elektroner (ett elektron om gangen!)

2003 : Zeilinger et al ; interferens med C<sub>60</sub>-molekyler (små fotballer, "buckyballs") sendt (ett om gangen!) gjennom diffraksjonsgitter

Må ha bølger for å observere interferens og diffraksjon!

Elektroner (og større partikler) kan ikke bare være partikler!

Tonomura et al, J. Am. Phys 57, 117 (1989) :

Elektronstrøm  $1.6 \cdot 10^{-16}$  A =  $10^3$  e<sup>-</sup> pr sekund.

Elektronfart  $v \approx c/2 = 1.5 \cdot 10^8$  m/s ; Veilengde ca 1.5 m

⇒ Reisetid ca  $10^{-8}$  s      ≪ Midlere ankomstetid mellom to elektroner, som er ca  $10^{-3}$  s

⇒ Elektronene reiser alene! De interfererer med seg selv!



# Teoretisk utvikling (kortfattet)

## • Stråling fra svart legeme

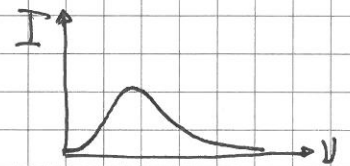
Max Planck, 1900, "i desperasjon", [NP 1918]  
antok at energien i strålingen med frekvens  $\nu$   
er kvantisert:

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

Plancks  
kvantehypotese

Gir utstrålt effekt pr flate- og frekvensenhet

$$I(\nu, T) = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \cdot \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$



som stemmer med eksperimentene når

$$h \approx 6.6 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \quad (\text{Plancks konstant})$$

[For gitt frekvens  $\nu$  gir statistisk mekanikk en midlere energi

$$\langle E \rangle = \sum_n E_n \cdot p_n, \text{ med } p_n = \frac{e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}},$$

som med  $E_n = n h \nu$  gir

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1} \cdot \text{Faktoren } \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \text{ er essensielt}$$

antall svingemoder pr frekvensenhet ("tilstandstettheten"),  
den samme i klassisk fysikk og i kvantemekanikk. ]

$$\left[ \text{Vis at } j(T) = \int_0^\infty I(\nu, T) d\nu = \sigma T^4 \text{ og bestem } \sigma. \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15} \right]$$

$$\text{Vis at } I \rightarrow I(\text{klassisk}) = \frac{2\pi\nu^2}{c^2} \cdot k_B T \text{ når } h\nu \ll k_B T$$

Fotoelektrisk effekt

A. Einstein, 1905 [NP 1921]: Energien i lyset kommer i kvantiserte, diskrete porsjoner,  $E = h\nu$  (med samme  $h$  som innført av Planck). Dus, selve lyset må (også) betraktes som partikler!

Elektroner i metallet kan <sup>bare</sup> absorbere hele energien  $h\nu$ . Løsrivelse fra metallet krever dermed  $h\nu \geq W$

( $W =$  frigjøringsarbeidet).

Energibevarelse  $\Rightarrow K = h\nu - W$

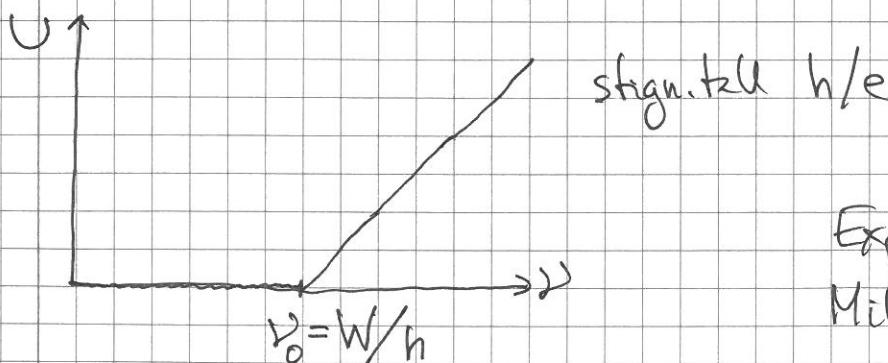
$\Rightarrow$  Må ha  $\nu > \nu_0 = \frac{W}{h}$  (grensefrekvensen) for å få  $K > 0$ , dus strøm i kretsen.

$\Rightarrow$  Terskelspenning  $U$  (dus påkrevd spenning for å få  $i=0$ ) er da bestemt av

$e \cdot U = K_{(max)} = h\nu - W$

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

som stemmer med eksp:



Exp: Millikan, 1909

# Compton-effekten [se Mek. Fys. #2014]

9

Compton forklarte sine egne eksperimenter med partikkel-bildet av den E.M. strålingen:



Foton

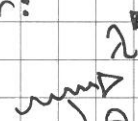
$\lambda, E$

$$p = E/c = h\nu/c = h/\lambda$$

$m_e$

Elektron;  $E_e = m_e c^2$

Etter:



$\lambda'$



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

$$\lambda_c = h/m_e c = 0.024 \text{ \AA} \quad (\text{elektronets Compton-bølglengde})$$

... Som stemmer med eksperimentene.

Ovebevisende bekræftelse av Einsteins hypotese:

Lys ~~er~~ har både bølge- og partikkel-egenskaper!

Bølger:  $\lambda, \nu = c/\lambda$

Partikler:  $E = h\nu, p = h/\lambda$

• Linjespektrre og Bohrmodellen

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

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

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

→ Rutherford, 1911:

Exp. med  $\alpha$ -partikler (=heliumkerner,  $\text{He}^{2+}$ ) mot tynn metallfolie gav resultater som tydet p $\ddot{a}$  at atomenes positive ladning var samlet i en liten kjerne (med negative elektroner omkring).

Dvs: Ikke i samsvar med Thomsons atom-modell (1897).

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

Str $\ddot{a}$ lingsenergi absorberes og emitteres i enheter av  $h\nu = hc/\lambda$



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



# Bohrs postulater/ideer:

(11)

① Stasjonære tilstander, med bestemte energier.

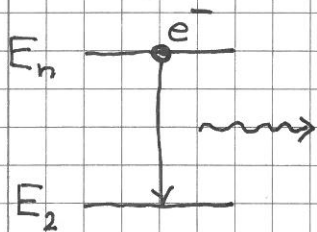
Klassisk:  $e^-$  i H-atomet er akselerert i  $\vec{E}$ -feltet fra kjernen  $\Rightarrow$  taper energi i form av EM stråling.

Bohr antok at utstråling er forhindret og energien bevart.

② Kvantespriang.

Balmer-serien samt Planck og Einsteins ideer

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



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

som antyder energinivåer i H-atomet:

$$E_n = -hcR_\infty / n^2$$

$$\approx - \left( 6.6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 10^7 / 1.6 \cdot 10^{-19} \right) \text{ eV} / n^2$$

$$\approx - 13.6 \text{ eV} / n^2 \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

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

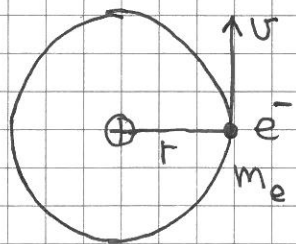
③ Elektronet i klassiske sirkelbaner rundt kjernen.

Newtons 2. lov, med  $F = e^2 / 4\pi\epsilon_0 r^2$  og  $a = v^2 / r$  gir da

$$v = \sqrt{e^2 / 4\pi\epsilon_0 m_e r}, \quad K = e^2 / 8\pi\epsilon_0 r, \quad \text{og total energi}$$

$$E = K + V = e^2 / 8\pi\epsilon_0 r - e^2 / 4\pi\epsilon_0 r = - e^2 / 8\pi\epsilon_0 r$$

④ Elektronets dreieimpuls er kvantisert.



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

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

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

Gir baner med radius

$$r_n = n^2 \cdot 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2 = n^2 \cdot a_0 \quad (a_0 \approx 0.529 \text{ \AA}; \text{ Bohrradien})$$

og energinivåer

$$E_n = - (m_e e^4 / 32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2) / n^2$$

evt

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

med

$$m_e c^2 \approx 0.511 \text{ MeV} \quad (\text{hvileenergien})$$

$$\alpha = e^2 / 4\pi\epsilon_0 \hbar c \approx 1/137 \quad (\text{finstrukturkonstanten})$$

Gir  $R_\infty = m_e e^4 / 8\epsilon_0^2 h^3 c \approx 10^7 \text{ m}^{-1}$ , som stemmer

med Balmers eksperimenter! [ $R_\infty$  er målt med ca 15 siffrers nøyaktighet!]

# Suksess!?! Bare delvis:

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

Neste skritt i riktig retning:

Louis de Broglie, 1923 [NP1929]:

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

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

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

$\lambda = h/p$  ,  $\nu = E/h$  de Broglies hypotese

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

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

dus Bohrs kvantiseringsantagelse (4) !

[... som er feil, pga (3), Bohrs antagelse om klassiske sirkelbaner]

# SCHRÖDINGERLIGNINGEN

(14)

[PCH 1-3; IØ 1-3; DFG 1-2]

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

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



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

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

$$v = \lambda/T = \omega/k \quad (\text{fasefart}),$$

$$v_g = d\omega/dk \quad (\text{gruffefart})$$

Erwin Schrödinger (1925):

Hva slags bølgeligning kan ha de Broglies

"partikkelbølger" som løsninger?

Enkleste eksempel:

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

Partikkelens bølgeegenskaper:

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

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



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

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

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

Men kombinasjonen

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

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

=> Prøver bølgefunksjonen

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

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

Da er

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

slik at bølgeligningen

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

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

Dette er Schrödingerligningen (SL), for

(spesialtilfellet) fri partikkel med impuls  $\vec{p} = p \hat{e}_x$ ,  
og energi  $E = K = p^2/2m$  (har valgt  $V=0$ ).

Merk:

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

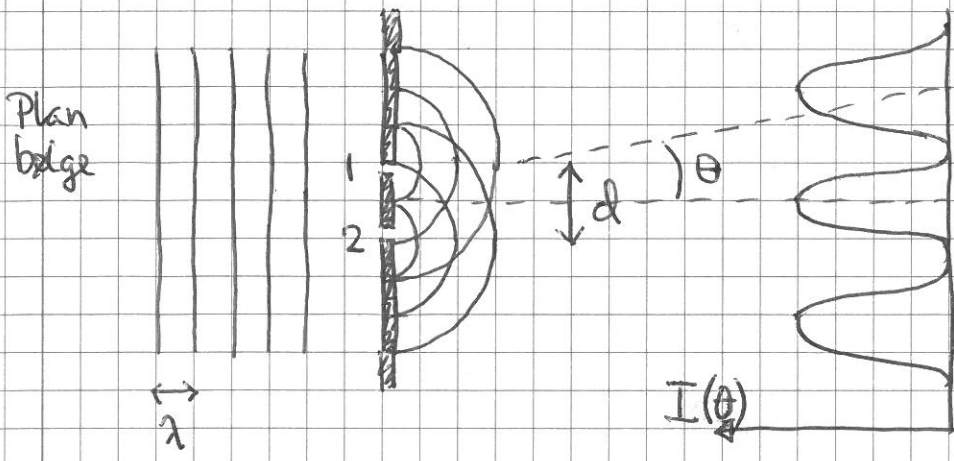
• Reelle løsninger er ikke mulig. (Vil gi reell  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$  og imaginær  $i\hbar \partial \Psi / \partial t$ .)

• Fysiske målbare størrelser er reelle. Den komplekse bølgefunksjonen  $\Psi$  kan derfor ikke direkte representere en målbart størrelse.

Hvordan skal vi da tolke  $\Psi$  ?

Dobbeltspalteforsøk med lys (Young, 1802)

setter oss på sporet.



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

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

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

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

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

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

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

Max Born, 1926, trolig inspirert av dette: [NP1954]

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

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

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

# Bølgepakker

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

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

og dermed

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

dvs ikke normerbar! [" $\Psi$  er ikke kvadratisk integrerbar"]

• Kan ikke beskrive en lokalisert partikkel.

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

Analogi med lys: Ren harmonisk bølge med

$$\vec{E}(x,t) = \vec{E}_0 \sin(kx - \omega t) \text{ har veldefinert bølglengde } \lambda = \frac{2\pi}{k}$$

og frekvens  $\nu = \omega/2\pi$ , men strekker seg ut over hele  $x$ -aksen.

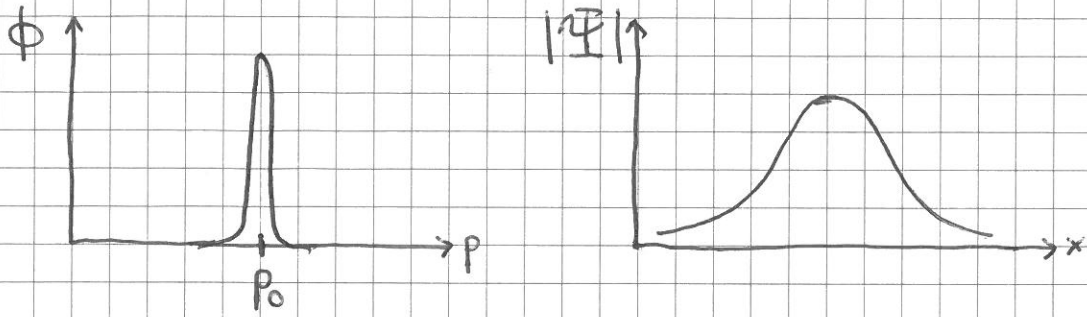
Partikkelen kan lokaliseres (avgrenses på  $x$ -aksen) ved å beskrive den med en sum av plane bølger med ulike impulser:

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

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

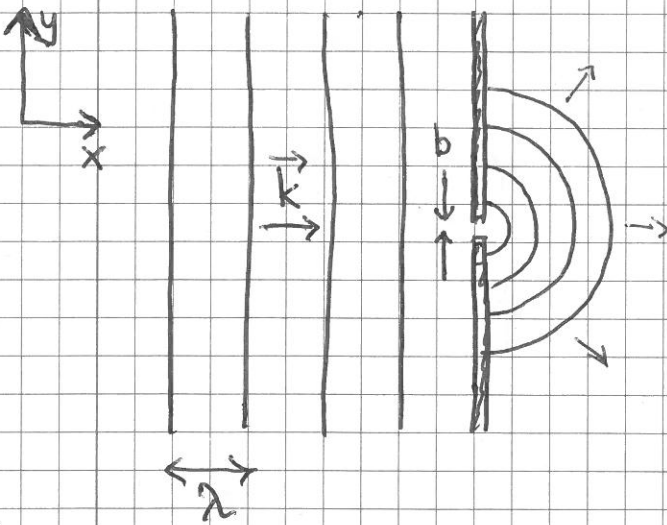


Skarp  $\phi(p)$  gir bred  $\Psi(x/t)$ , og omvendt:



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

Analogi med lys:



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

Merk at vi her essensielt snakker om Fourieranalyse:

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

(med  $k = p/\hbar$ )

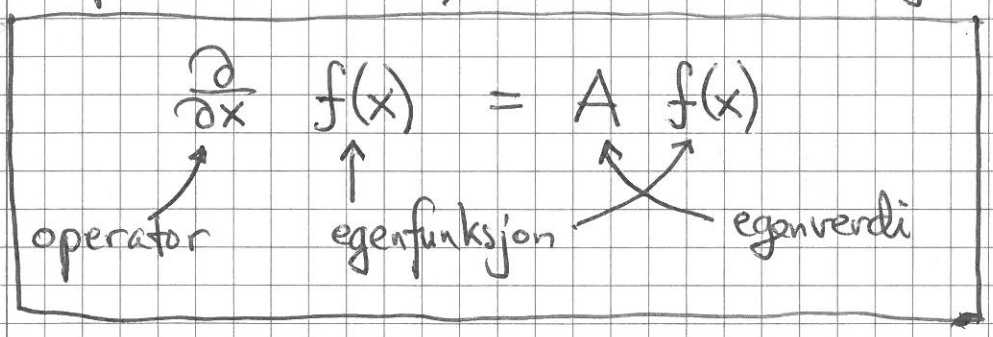
# Operatører, egenfunksjoner og egenverdier

$\frac{\partial}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial}{\partial t}$ ,  $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ ,  $\nabla$ ,  $\nabla^2$  osv kalles operatøren:

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

Hvis en operator, f.eks  $\frac{\partial}{\partial x}$ , virker på en funksjon  $f(x)$  og gir som resultat samme funksjon ganget med en

konstant  $A$ , sier vi at  $f(x)$  er en egenfunksjon til operatøren  $\frac{\partial}{\partial x}$ , med tilhørende egenverdi  $A$ :



Standard notasjon:

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

hatt over  $A$  betyr at det er en operator

$A$  uten hatt betyr at  $A$  er egenverdien til operatøren  $\hat{A}$

### Eksempel:

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

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

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

$\Rightarrow e^{ipx/\hbar}$  er en egenfunksjon til  $\partial/\partial x$ , med egenverdi  $ip/\hbar$

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

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

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

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

Egenverdligningen (\*) kan da skrives slik:

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

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

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

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

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

Energien kalles gjerne Hamiltonfunksjonen  $H$ .

⇒ Vi lar  $\hat{E} \rightarrow \hat{H} = \text{Hamiltonoperatoren}$ .

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

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

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

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

er fortsatt egenfunksjon til Hamiltonoperatoren

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

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

SL blir nå

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



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

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

Hvordan beskrive partikkel påvirket av kraft  $F$ ?

Eks:  $e^-$  i H-atom,  $F = e^2/4\pi\epsilon_0 r^2$ ,  $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$

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

⇒ Argumentasjonen fra harmonisk de Broglie-bølge til bølgeligning blir mindre plausibel!

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

⇒ Ikke åpenbart, men naturlig, for Schrödinger å prøve samme ligning som med  $V = \text{konstant}$ :

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

... som skulle vise seg å fungere !!

Generalisering til 3D:

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

$$\Rightarrow \left\{ i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi \right\} \quad \text{SL i 3D}$$

# Stasjonære tilstander og tidsuavhengig Schrödingerligning

[PCH 2.3] [DFG 2.1] [IØ 1.7.b, 2.1.a, 2.7.a] ("TUSL")

For fri partikkel:

$$|\Psi(x,t)|^2 = |e^{i(px-Et)/\hbar}|^2 = 1$$

dvs sanns. fordelingen er uavhengig av tida t,  
og vi kaller  $\Psi(x,t)$  en stasjonær tilstand.

Anta tidsuavh. potensial  $V(x)$  (ofte tilfelle!)

$\Rightarrow \hat{H}$  uavh. av  $t \Rightarrow$  SL kan separeres:

$$\Psi(x,t) = \psi(x) \cdot T(t) \quad \text{settes inn i SL:}$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \{ \psi(x) \cdot T(t) \} = \hat{H} \{ \psi(x) \cdot T(t) \}$$

$$\Rightarrow i\hbar \psi(x) \frac{\partial T(t)}{\partial t} = T(t) \hat{H} \psi(x)$$

$$\Rightarrow \underbrace{i\hbar \frac{\partial T / \partial t}{T}}_{\text{kun avh. av } t} = \underbrace{\frac{\hat{H} \psi}{\psi}}_{\text{kun avh. av } x}$$

$\Rightarrow$  Begge må være lik en og samme konstant,  
som vi kaller  $E$ :

$$\frac{dT}{T} = \frac{1}{i\hbar} E dt = -\frac{iE}{\hbar} dt$$

$$\Rightarrow T(t) = \text{konstant} \cdot e^{-iEt/\hbar}$$

Dessuten:

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

TUSL  
(i 1D)

(25)

Total løsning:

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

$$\Rightarrow |\Psi(x,t)|^2 = |\Psi(x)|^2, \quad \text{uavh. av } t,$$

med andre ord, en stasjonær tilstand!

Som regel representerer hamiltonoperatoren  $\hat{H}$  energien

$\Rightarrow$  TUSL er en egenverdiligning, der egenverdiene  $E$  gir oss de mulige energiene systemet kan ha.

Generelt vil TUSL ha et antall diskrete egenverdier  $E_1, E_2, \dots$  (endelig eller uendelig mange) og/eller energiintervall(er) (ett eller flere) der alle ~~er~~ verdier av  $E$  er mulig, dvs et diskret og/eller et kontinuerlig spektrum av energier.

Siden TUSL <sup>og SL</sup> er lineære, er den generelle løsningen av SL en vilkårlig sum (lineær kombinasjon) av stasjonære tilstander:

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

(+ eventuelt et integral over kontinuerlige spektra)

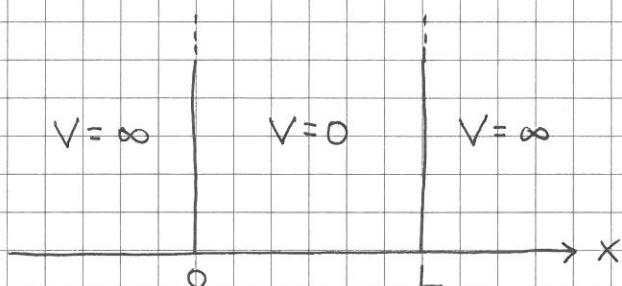
# Partikkel i boks, i én dimensjon

[PCH 3.2] [DFG 2.2] [IØ 2.1]

Enkelt, illustrativt eksempel:

En partikkel, masse  $m$ , i potensialet

$$V(x) = \begin{cases} 0 & ; & 0 < x < L \\ \infty & ; & x < 0 \text{ og } x > L \end{cases}$$



[Klassisk analogi: Ball som spretter fram og tilbake mellom to harde vegger; elastiske kollisjoner med veggene;  $g=0$ . Vilkårlig energi  $E=K=\frac{1}{2}mv^2$ , hastighet  $v=\pm\sqrt{2E/m}$ .]

Har tidsuavhengig  $V=V(x)$

$\Rightarrow$  Løsninger av SL er stasjonære tilstander

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

der  $\psi(x)$  er egenfunksjoner til

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

med tilhørende energiegenverdier  $E$ ,

ders løsninger av TUSL,

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



Partikkelen kan ikke være utenfor  $[0, L]$ , der  $V = \infty$

$\Rightarrow \psi(x) = 0$  utenfor  $[0, L]$

Grensebetingelser:

TUSL kan skrives på formen

$$\frac{\psi''}{\psi} = \frac{2m}{\hbar^2} (V - E) ; \quad \psi'' = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}$$

Anta endelig  $V$ . Hvis  $\psi$  er diskontinuerlig et sted, blir  $\psi'$  og  $\psi''$  uendelige der.

Men endelig  $V$  betyr endelig  $\psi''$ .

$\Rightarrow \psi$  må være kontinuerlig

og  $\psi'$  ——— " ———

Anta så at  $V \rightarrow \infty$  et sted (som her, i  $x=0$  og  $x=L$ ).

Da må  $\psi \rightarrow 0$  eller  $\psi'' \rightarrow \infty$  (eller begge deler).

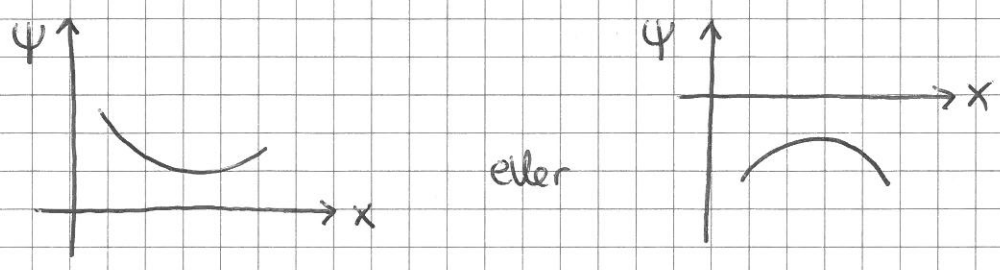
$\Rightarrow \psi'$  ikke (nødvendigvis) kontinuerlig der

$V$  blir uendelig

For  $0 < x < L$  :  $\psi'' = - \frac{2mE}{\hbar^2} \psi$

Forventer  $E \geq 0$ , som stemmer: Hvis  $E < 0$ ,

~~er~~ er  $\psi''/\psi > 0 \Rightarrow$  krumning bort fra x-aksen,



$\Rightarrow$  umulig å oppfylle både  $\psi(0) = 0$  og  $\psi(L) = 0$

Hvis med  $E = 0$  (som er OK klassisk) ?

Da er  $\psi'' = 0$ , dvs  $\psi(x) = Ax + B$ , som med

$\psi(0) = \psi(L) = 0$  gir  $\psi(x) = 0$ ; "ingen partikkel" !

$\Rightarrow \psi'' + k^2 \psi = 0$ ;  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ ,  $E > 0$

Generell løsning:

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

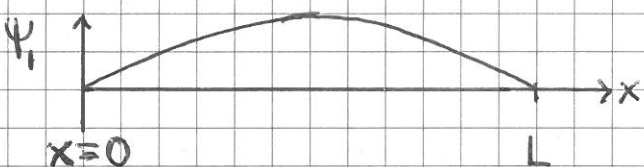
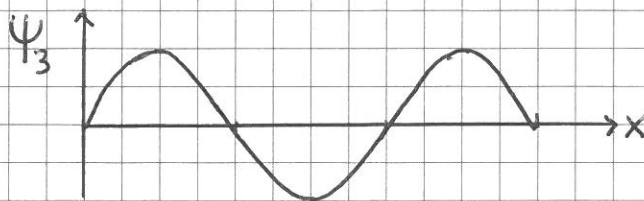
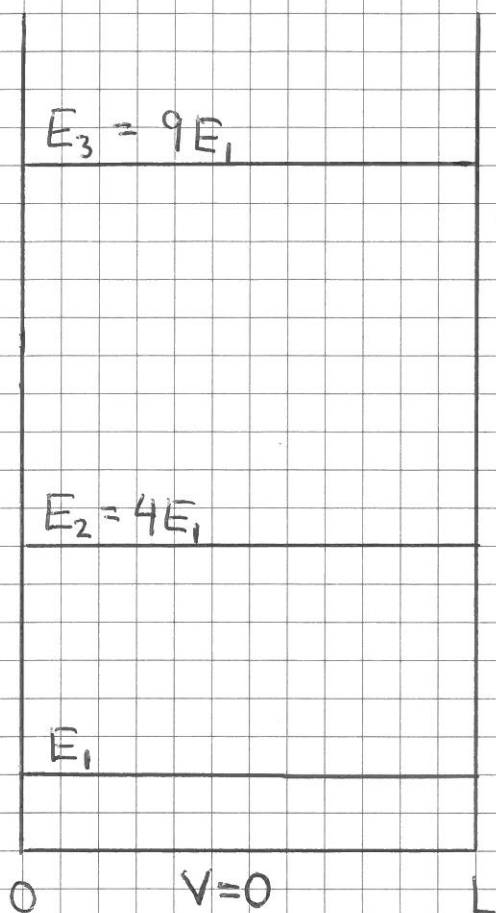
Kontinuerlig  $\psi$

$\Rightarrow \psi(0) = B = 0$ ;  $\psi(L) = A \underbrace{\sin kL}_{=0} = 0$  ( $A \neq 0$ )

Gir kvantisering av  $k$ , og dermed  $E$ .

$$\sin kL = 0 \Rightarrow kL = n\pi$$

$$\Rightarrow k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \cdot n^2; \quad n=1, 2, 3, \dots$$



- Har alltid energikvantisering for slike bundne tilstander.
- Ligner veldig på stående bølger på en streng, med grunn tone med  $\lambda_1 = 2L$ . Har her en grunntilstand  $\psi_1(x)$ , dvs tilstanden med lavest energi, med bølgetall  $k_1 = \pi/L$  og dermed bølgelengde  $\lambda_1 = 2\pi/k_1 = 2L$ .
- $\psi_n(x)$  har  $n-1$  nullpunkter, som naturlig nok øker med økende relativ krumning  $|\psi_n''/\psi_n|$ , dvs med økende energi  $E_n = \hbar^2 |\psi_n''/\psi_n| / 2m$ .

- Har symmetrisk  $V(x)$  om  $x=L/2$  og fant symmetriske og antisymmetriske tilstander (hhv  $\Psi_1, \Psi_3, \dots$  og  $\Psi_2, \Psi_4, \dots$ ), som forventet:

Da er sannskettheten  $|\Psi_n(x)|^2$  symmetrisk for alle  $n$ .

- Normering: Hvis partikkelen er i en stasjonær tilstand, dvs med gitt energi  $E_n$ , må vi ha

$$\int_0^L |\Psi_n(x)|^2 dx = 1$$

Siden  $\sin^2(\frac{n\pi x}{L})$  "svinger"  $n$  hele perioder mellom 0 og 1 på intervallet  $0 < x < L$ , med middelveidi  $\frac{1}{2}$ , blir  $\int_0^L \sin^2(n\pi x/L) dx = \frac{1}{2}L$  for alle  $n=1,2,3,\dots$

$$\Rightarrow |A|^2 = \frac{2}{L} \Rightarrow |A| = \sqrt{\frac{2}{L}} \Rightarrow A = e^{i\beta} \sqrt{\frac{2}{L}}$$

med vilkårlig, reell  $\beta$ :  $|e^{i\beta}| = 1$ , så valg av  $\beta$  påvirker ikke den fysiske størrelsen  $|\Psi_n(x)|^2$ .

Med valget  $\beta=0$ :

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L}; \quad k_n = \frac{n\pi}{L}; \quad E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}$$

og  $\Psi_n(x,t) = \Psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$  (den stasjonære tilstanden)



• Ortogonalitet:

Med "vanlige" vektorer:

$$\vec{V}_1 \cdot \vec{V}_2 = 0 \quad \text{når} \quad \vec{V}_1 \perp \vec{V}_2$$

$$\text{Normering: } \vec{V}_i \cdot \vec{V}_i = V_i^2 = 1$$

⇒ Ortonormerte vektorer hvis

$$\vec{V}_i \cdot \vec{V}_j = \delta_{ij} \quad ; \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & ; i=j \\ 0 & ; i \neq j \end{cases} \quad (\text{Kronecker-delta})$$

Tilsvarende med egenfunksjoner  $\Psi_n(x)$ :

Har et ortonormert sett av funksjoner  $\{\Psi_n\} = \{\Psi_1, \Psi_2, \dots\}$   
dersom

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

Før partikkel i boks:  $\sin \alpha \sin \beta = \frac{1}{2} [\cos(\alpha - \beta) - \cos(\alpha + \beta)]$

$$\Rightarrow \langle \Psi_n, \Psi_k \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L \left[ \cos \frac{(n-k)\pi x}{L} - \cos \frac{(n+k)\pi x}{L} \right] dx$$

$$\stackrel{n \neq k}{=} \int_0^L \left[ \frac{1}{n-k} \sin \frac{(n-k)\pi x}{L} - \frac{1}{n+k} \sin \frac{(n+k)\pi x}{L} \right] dx = 0$$

$$\Rightarrow \langle \Psi_n, \Psi_k \rangle = \delta_{nk} \quad [\text{Vet allerede at } \langle \Psi_n, \Psi_n \rangle = 1]$$

# Superposisjon og ikke-stasjonære tilstander

[PCH 2.3; DFG 2.1; IØ 2.1.f]

SL er lineær og homogen

⇒ Hvis  $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \dots$  er løsninger av SL, dvs

$$i\hbar \partial \Psi_1 / \partial t = \hat{H} \Psi_1; \quad i\hbar \partial \Psi_2 / \partial t = \hat{H} \Psi_2; \dots$$

så er

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad \text{med} \quad \Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots = \sum_n c_n \Psi_n$$

(superposisjonsprinsippet).

Når  $\hat{H}$  uavh. av  $t$ :  $\Psi_n(x,t) = \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar}$  (stasjonære tilstander)

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

Er ikke en stasjonær tilstand (dvs  $|\Psi|^2$  avhenger av  $t$ )

Normering:  $\sum_n |c_n|^2 = 1$  (når  $\{\psi_n\}$  er ortonormert)

$$\begin{aligned} \text{Bevis: } 1 &= \int \Psi^* \Psi dx = \int \sum_n c_n^* \psi_n^* e^{iE_n t/\hbar} \cdot \sum_k c_k \psi_k e^{-iE_k t/\hbar} dx \\ &= \sum_n |c_n|^2 \underbrace{\int |\psi_n|^2 dx}_{=1} + \sum_{n \neq k} c_n^* c_k e^{i(E_n - E_k)t/\hbar} \cdot \end{aligned}$$

$$\underbrace{\int \psi_n^* \psi_k dx}_{\delta_{nk}}$$

$$= \sum_n |c_n|^2 \quad (\text{qed})$$

[Se box\_non\_stationary.<sup>(o.py)</sup>m og box\_non\_stationary\_3.m<sup>(o.py)</sup>]

# Postulatene [PCH 2.1, DFG 3.3, IØ 2.2]

(33)

- Empirisk grunnlag, klassisk mekanikk: Newtons lover.

————— " —————, kvantemekanikk: Postulat A-D.

A: Operatorpostulat ("posisjonsromformulering")

Til en målbar størrelse i klassisk mekanikk,

$$F(q_1, q_2, \dots, q_N; p_1, p_2, \dots, p_N)$$

svarer i kvantemek, en linear operator

$$\hat{F}(\hat{q}_1, \hat{q}_2, \dots, \hat{q}_N, \hat{p}_1, \hat{p}_2, \dots, \hat{p}_N),$$

der

$\hat{q}_j = q_j =$  operator for posisjonskoordinat  $q_j$

$\hat{p}_j = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial q_j} =$  ——— " ——— impuls ——— " ———  $p_j$

( $j = 1, 2, \dots, N$ )

Eks: 1 partikkel i 1D boks

$$N=1$$

$$\hat{q}_1 = q_1 = x; \quad \hat{p}_1 = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\text{Eks: } L_z = (\vec{r} \times \vec{p})_z = x p_y - y p_x; \quad \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

## B: Tilstandspostulat

- Et systems tilstand er fullstendig beskrevet ved en bølgefunksjon  $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t)$  med tidsutvikling bestemt av Schrödingergleichningen

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

der  $\hat{H}$  er systemets Hamiltonoperator.

- Eks: 1D boks  $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x); V(x) = \begin{cases} 0 & (0 < x < L) \\ \infty & (x < 0, x > L) \end{cases}$

## C: Forventningsverdi-postulat

Forventningsverdien til en målbar størrelse  $F$  ("observabel") er

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

- der  $d\tau = dq_1 dq_2 \dots dq_N$  og  $\int |\Psi|^2 d\tau = 1$ .

Dvs: Mange målinger av  $F$  på systemer som alle er preparert i tilstand  $\Psi$  vil gi middelværdi som nærmer seg  $\langle F \rangle$ .

Eks: Grunntilstanden i 1D boks

$$\langle x \rangle = \int_0^L \Psi_1^* x \Psi_1 dx = \int_0^L x |\Psi_1|^2 dx = \underline{L/2}$$

$$\langle p \rangle = \int_0^L \Psi_1^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi_1 dx \sim \int_0^L \underbrace{\sin \frac{\pi x}{L}}_{\text{symm}} \underbrace{\cos \frac{\pi x}{L}}_{\text{antisymm}} dx = 0$$



## D: Målepostulat

(35)

- De eneste mulige verdier en måling av  $F$  kan gi er en av egenverdiene  $f_j$ , gitt ved  $\hat{F}\Psi_j = f_j\Psi_j$ . Etter måling av  $F$  som gav  $f_j$  havner systemet i egenstilstanden  $\Psi_j$ .  
Dvs, målingen påvirker systemet.

Eks: Anta at  $\Psi(x, t_0) = c_1\Psi_1(x, t_0) + c_2\Psi_2(x, t_0)$ .

En energimåling ved  $t_1 > t_0$  må da gi  $E_1$  eller  $E_2$ , med sannsynlighet hhv  $|c_1|^2$  og  $|c_2|^2$ .

Hvis målingen gav  $E_2$ , er

$$\Psi(x, t > t_1) = \Psi_2(x, t)$$

# Sannsynlighetsstrøm og -bevarelse

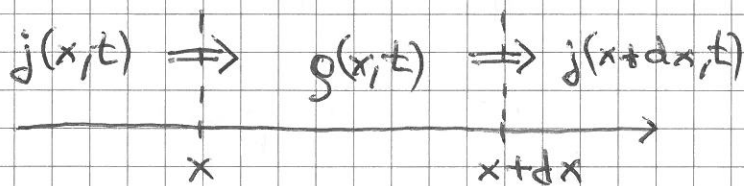
[PCH 2.6; DFG 1.4; IØ 2.8]

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

$\{\psi_n\}$ , slik at  $\int \rho(x,t) dx = \int |\Psi(x,t)|^2 dx = \sum_n |c_n|^2 = 1$ ,

uavh. av  $t$ ;  $\rho(x,t) =$  sanns. tetthet;  $[\rho] = 1/m$

Endring i  $\rho(x,t)$  må skyldes netto strøm av sannsynlighet inn eller ut ved  $x$ :



$j(x,t) =$  sanns. strøm ved pos.  $x$  ved tid  $t$ ;  $[j] = 1/s$

$\Rightarrow j(x,t) - j(x+dx,t) =$  (netto) sanns. økning pr tidsenhet på  $(x, x+dx)$  ved tid  $t$

Har også:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho(x,t) dx] = \frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} \cdot dx = \text{---} || \text{---}$$

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

$$\text{Dvs: } \boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0}$$

Som er en kontinuitetsligning (i 1D) for sannsynlighet; uttrykker sanns. bevarelse. (Tilsvarende for masse, ladning etc)

Ans 3D:  $\rho(x,t) \rightarrow \rho(\vec{r},t)$  med  $[\rho] = 1/m^3$

$j(x,t) \rightarrow \vec{j}(\vec{r},t)$  med  $[j] = 1/s \cdot m^2$

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

Vi viser at SL gir sanns. bevarelse og bestemmer  $j$  :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \{ \Psi^* \Psi \} = \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi$$

$$\stackrel{SL}{=} \Psi^* \frac{\hat{H}}{i\hbar} \Psi + \left( \frac{\hat{H}}{i\hbar} \Psi \right)^* \Psi$$

$$= \frac{i\hbar}{2m} \{ \Psi^* \Psi'' - (\Psi^*)'' \Psi \} \quad \text{(leddene med } V(x) \text{ kansellerer)}$$

Generelt :

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

$$\Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\hbar}{2mi} [ \Psi^* \Psi' - (\Psi^*)' \Psi ] \right\} = j$$

Skriver om  $j$  :

$$j = \frac{\hbar}{2m} \left[ \left( \frac{1}{i} \Psi^* \Psi' \right) + \left( \frac{1}{i} \Psi' \Psi \right)^* \right]$$

$$= \text{Re} \left[ \Psi^* \left( \frac{1}{m} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi \right]$$

Fra klassisk fysikk:  $\vec{j} = \rho \cdot \vec{v}$  (evt  $\vec{j} = \rho \vec{v}$ )

Her:  $\frac{1}{m} \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{1}{m} \hat{p} =$  hastighetsoperator

$\Rightarrow$  ikke umiddelbart med  $\vec{j} = \text{Re} \left[ \Psi^* \frac{\hat{p}}{m} \Psi \right]$   
når  $\Psi^* \Psi$  representerer tettheten  $\rho$

3D:  $\vec{j} = \text{Re} \left[ \Psi^* \left( \frac{1}{m} \frac{\hbar}{i} \nabla \right) \Psi \right]$

Eks: Stasjonær tilstand i 1D boks,  $\Psi_n(x,t) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} e^{-iE_n t/\hbar}$

Tidsavh, kansellerer  $i \Psi^* \Psi \Rightarrow [\dots \frac{1}{i} \dots]$  blir imaginær

$\Rightarrow \vec{j} = \text{Re} [\dots \frac{1}{i} \dots] = \underline{0}$ ; som ventet for

"stående bølger".

Eks: Fri partikkel, impuls  $\vec{p} = p \hat{x}$ .

$\Rightarrow \Psi = e^{ikx} e^{-iEt/\hbar}$ ;  $k = p/\hbar$

$\Rightarrow \vec{j} = \text{Re} \left[ \frac{1}{m} \frac{\hbar}{i} \cdot ik \right] = \hbar k/m = p/m = \underline{v}$

(OK; her er  $\rho = 1$ )



## Usikkerhet og uskarphetsrelasjoner

[PCH 4.5; DFG 1.6, 3.4; IØ øv1]

Viktig mål for usikkerhet i fysisk størrelse  $x$ :

$$\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle} = \text{Root Mean Square Deviation} \\ = \text{standardavvik}$$

$$D: x - \langle x \rangle$$

$$SD: (x - \langle x \rangle)^2$$

$$MSD: \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$$

$$RMSD: \sqrt{\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle}$$

Omskiving:

$$\begin{aligned} \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle &= \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle \\ &= \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle \langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \\ &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}} \quad \text{RMSD}$$

Postulat C  $\Rightarrow$

$$\langle x^n \rangle = \int \Psi^* x^n \Psi dx$$

$$\langle p^n \rangle = \int \Psi^* \left( \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right)^n \Psi dx$$

Dette resulterer i at

$$\boxed{\Delta X \cdot \Delta P \geq \hbar/2} \quad \text{Heisenbergs uskarphetsrelasjon}$$

Forkjøpig tatt ut av løse lufta!

Vi må ta for oss hermiteske operatører  
og kommulatorer.

### Hermiteske operatører. Kommulatorer

[PCH 2.2; DFG 3; IØ 2.3]

Krever reelle fysiske størrelser  $F$  og forventningsverdier  $\langle F \rangle$

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

$$\Rightarrow \int \Psi^* \hat{F} \Psi dx = \left\{ \int \Psi^* \hat{F} \Psi dx \right\}^* \\ = \int \Psi (\hat{F} \Psi)^* dx$$

Må gjelde for alle normerbare bølgef.  $\Psi$ .

Hvis  $\hat{F}$  oppfyller  $\boxed{\dots}$ , er  $\hat{F}$  en hermitesk operator

[Merk: Vi kompleks-konjugerer funksjoner og tall, ikke operatører, derfor  $(\hat{F} \Psi)^*$ ]

En ekvivalent, men noe mer anvendelig definisjon av hermiteske operator  $\hat{F}$ :

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

Bevis: Velg  $\Psi = \Psi_1 + \Psi_2 e^{i\alpha}$  med vilkårlig reell  $\alpha$

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= \int (\Psi_1^* + \Psi_2^* e^{-i\alpha}) \hat{F} (\Psi_1 + \Psi_2 e^{i\alpha}) dx \\ &= \underbrace{\int \Psi_1^* \hat{F} \Psi_1 dx}_{\text{reell!}} + \underbrace{\int \Psi_2^* \hat{F} \Psi_2 dx}_{\text{reell}} \end{aligned}$$

$$+ \underbrace{e^{-i\alpha} \int \Psi_2^* \hat{F} \Psi_1 dx + e^{i\alpha} \int \Psi_1^* \hat{F} \Psi_2 dx}_{\text{reelt}}$$

reelt, dersom integraltene er kompleks konjugerte av hverandre:  $a + a^* = 2 \operatorname{Re} a = \text{reelt tall}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \int \Psi_1^* \hat{F} \Psi_2 dx &= \left\{ \int \Psi_2^* \hat{F} \Psi_1 dx \right\}^* \\ &= \int \Psi_2 (\hat{F} \Psi_1)^* dx \end{aligned}$$

QED

Lærdom: Hermiteske operator  $\hat{F}$  for målbare fysiske størrelser  $F$  kan "flyttes etter behov" ved beregning av integraler som

$$\int \Psi_1^* \hat{F} \Psi_2 dx = \int (\hat{F} \Psi_1)^* \Psi_2 dx$$

[ $dx \rightarrow d\tau = dq_1 dq_2 \dots dq_n$  hvis flere dimensjoner og/eller partikler]





Beweis:  $(\Delta A)^2 = \langle (\hat{A} - \langle A \rangle)^2 \rangle = \langle \tilde{A}^2 \rangle$

$(\Delta B)^2 = \langle (\hat{B} - \langle B \rangle)^2 \rangle = \langle \tilde{B}^2 \rangle$

Notasjon:  $\langle \hat{A} \rangle = \langle A \rangle = \int \Psi^* \hat{A} \Psi dx$

$\int |\tilde{A}\Psi + i\alpha \tilde{B}\Psi|^2 dx \geq 0$  (med vilkårlig reell  $\alpha$  i første omgang)

$\Rightarrow \int (\tilde{A}\Psi + i\alpha \tilde{B}\Psi)^* (\tilde{A}\Psi + i\alpha \tilde{B}\Psi) dx \geq 0$

$\Rightarrow \int (\tilde{A}\Psi)^* \tilde{A}\Psi dx + \alpha^2 \int (\tilde{B}\Psi)^* \tilde{B}\Psi dx + i\alpha \int (\tilde{A}\Psi)^* \tilde{B}\Psi dx - i\alpha \int (\tilde{B}\Psi)^* \tilde{A}\Psi dx \geq 0$

Her er  $\hat{A}$  og  $\hat{B}$  åpenbart hermitske (da  $A$  og  $B$  er observable); da er også  $\tilde{A}$  og  $\tilde{B}$  hermitske (da  $\tilde{A} = \hat{A} - \langle A \rangle$ ;  $\tilde{B} = \hat{B} - \langle B \rangle$ ).

Kan nå bruke PCH 2.8 til å samle alle operatorene mellom  $\Psi^*$  og  $\Psi$ :

$\int (\tilde{A}\Psi)^* \tilde{A}\Psi dx = \int \Psi^* \tilde{A} \tilde{A} \Psi dx = \langle \tilde{A}^2 \rangle = (\Delta A)^2$

$\int (\tilde{B}\Psi)^* \tilde{B}\Psi dx = \dots = \langle \tilde{B}^2 \rangle = (\Delta B)^2$

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

$\Rightarrow (\Delta A)^2 + \alpha^2 (\Delta B)^2 + \alpha \underbrace{\langle i [\tilde{A}, \tilde{B}] \rangle}_{(reell)} \geq 0$

$[\tilde{A}, \tilde{B}] = (\hat{A} - \langle A \rangle)(\hat{B} - \langle B \rangle) - (\hat{B} - \langle B \rangle)(\hat{A} - \langle A \rangle) = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = [\hat{A}, \hat{B}]$

Resten av leddene kansellerer, da  $\langle A \rangle$  og  $\langle B \rangle$  er reelle tall som kommuterer med  $\hat{A}$  og  $\hat{B}$ .

Vi søker  $\Delta A \cdot \Delta B$ , ert  $(\Delta A)^2 (\Delta B)^2$ , så vi ganger ulikheten med  $(\Delta B)^2$  og flytter  $\alpha$ -ledd over på høyre side:

$$(\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq -\alpha^2 (\Delta B)^4 - \alpha \langle i [\hat{A}, \hat{B}] \rangle (\Delta B)^2$$

Da  $\alpha$  er reell, har høyre side en max-verdi, som vi kan finne ved å maksimere mhp verdi av  $\alpha$ :

$$\frac{d}{d\alpha} \left\{ -\alpha^2 (\Delta B)^4 - \alpha \langle i [\hat{A}, \hat{B}] \rangle (\Delta B)^2 \right\} = 0$$

$$\Rightarrow \alpha = - \frac{\langle i [\hat{A}, \hat{B}] \rangle}{2 (\Delta B)^2}$$

$$\Rightarrow (\Delta A)^2 (\Delta B)^2 \geq \frac{1}{4} \langle i [\hat{A}, \hat{B}] \rangle^2$$

$$\Rightarrow \underline{\Delta A \cdot \Delta B} \geq \frac{1}{2} | \langle i [\hat{A}, \hat{B}] \rangle | \quad \text{god!}$$

Eks:  $[x, \hat{p}_x] = i\hbar \Rightarrow \Delta x \cdot \Delta p_x \geq \hbar/2$

$[x, \hat{p}_y] = 0 \Rightarrow \Delta x \cdot \Delta p_y \geq 0$

$\Rightarrow x$  og  $p_y$  kan måles presist samtidig

Eks: Når er  $\Delta x \cdot \Delta p = \hbar/2$ ? Da er  $\tilde{A}\Psi + i\alpha \tilde{B}\Psi = 0$ ,

med  $\tilde{A} = x - \langle x \rangle$  og  $\tilde{B} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} - \langle p \rangle$ , og da med løsning

$$\tilde{\Psi}(x) \sim \exp \left\{ -\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\alpha\hbar} + i \frac{\langle p \rangle}{\hbar} x \right\}$$

$$\text{Og her er } 2\alpha\hbar = \underbrace{\left[ -\langle i [\hat{x}, \hat{p}] \rangle / (\Delta p)^2 \right]}_{2\alpha} \cdot \underbrace{2\Delta x \Delta p}_{\hbar} = 4(\Delta x)^2$$

$$\Rightarrow \tilde{\Psi}(x) \sim \exp \left\{ -\frac{(x - \langle x \rangle)^2}{2\Delta x} + i \frac{\langle p \rangle}{\hbar} x \right\}$$

dvs: en gaussisk bølgepakke har minimalt uskarphetsprodukt

# Tidsutvikling av forventningsverdier

[PCH 4.3; DFG 3.4.3]

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle F \rangle &= \frac{d}{dt} \left\{ \int \Psi^* \hat{F} \Psi dx \right\} \\ &= \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{F} \Psi dx + \int \Psi^* \hat{F} \frac{\partial \Psi}{\partial t} dx + \int \Psi^* \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \Psi dx \\ &= \int \left( \frac{\hat{H} \Psi \right)^* \hat{F} \Psi dx + \int \Psi^* \hat{F} \frac{\hat{H} \Psi}{i\hbar} dx + \left\langle \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \right\rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{i}{\hbar} \int \Psi^* \hat{H} \hat{F} \Psi dx - \frac{i}{\hbar} \int \Psi^* \hat{F} \hat{H} \Psi dx + \left\langle \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \right\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{F}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} \right\rangle \end{aligned}$$

Som regel er  $\hat{F}$  uavh. av  $t \Rightarrow \frac{\partial \hat{F}}{\partial t} = 0$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \langle F \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{F}] \rangle$$

Dvs: Hvis  $\hat{F}$  kommuterer med  $\hat{H}$ , er  $\langle F \rangle$  en bevægelseskonstant;  $\frac{d}{dt} \langle F \rangle = 0$ .

Eks: Fri partikkel,  $\hat{H} = \hat{p}^2 / 2m$

$$\Rightarrow [\hat{H}, \hat{p}] = 0$$

$$\Rightarrow \langle p \rangle = \text{konstant} \quad (\text{som ventet})$$

# Ehrenfests teorem

(46)

[PCH 4.4; DJG 1.5, 4.1; IØ 4.4]

Uttrykker at kvantemekaniske middelværdier oppfyller klassiske bevægelsesligninger:

$$\frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{\langle p \rangle}{m}, \quad \frac{d}{dt} \langle p \rangle = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle \quad (1D)$$
$$\frac{d}{dt} \langle \vec{r} \rangle = \frac{\langle \vec{p} \rangle}{m}, \quad \frac{d}{dt} \langle \vec{p} \rangle = \langle -\nabla V \rangle \quad (3D)$$

Beweis (1D):  $\hat{H} = \hat{p}^2/2m + V(x,t)$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, x] \rangle = \frac{i}{2m\hbar} \langle [\hat{p}^2, x] \rangle \quad ([V, x] = 0)$$

$$\begin{aligned} [\hat{p}^2, x] &= \hat{p} \hat{p} x - x \hat{p} \hat{p} \\ &= \hat{p} (\hat{p} x) - (\hat{p} x) \hat{p} + (\hat{p} x) \hat{p} - (x \hat{p}) \hat{p} \\ &= \hat{p} (\hat{p} x - x \hat{p}) + (\hat{p} x - x \hat{p}) \hat{p} \\ &= \hat{p} (-i\hbar) + (-i\hbar) \hat{p} \\ &= -2i\hbar \hat{p} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \langle x \rangle = \frac{i(-2i\hbar)}{2m\hbar} \langle \hat{p} \rangle = \frac{\langle \hat{p} \rangle}{m} = \frac{\langle p \rangle}{m}$$

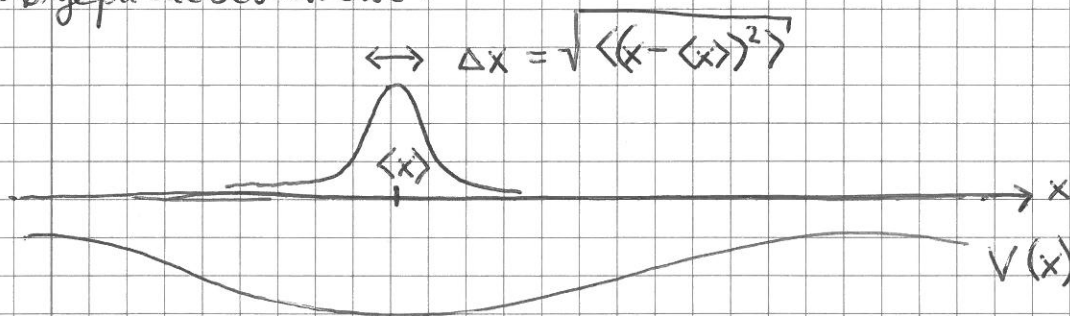


$$\frac{d}{dt} \langle p \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{p}] \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [V, \hat{p}] \rangle \quad ([\hat{p}^2/2m, \hat{p}] = 0) \quad (47)$$

$$\begin{aligned} [V, \hat{p}] \psi &= V \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} V \psi \\ &= \frac{V\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{V\hbar}{i} \frac{\partial \psi}{\partial x} - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial V}{\partial x} \psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial V}{\partial x} \psi \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} \langle p \rangle = \frac{i}{\hbar} \left(-\frac{\hbar}{i}\right) \langle \frac{\partial V}{\partial x} \rangle = \langle -\frac{\partial V}{\partial x} \rangle \quad (\text{qed})$$

Bølgepakkebeskrivelse:



$$F(x) = -\frac{\partial V}{\partial x} = F(\langle x \rangle) + (x - \langle x \rangle) F'(\langle x \rangle) + \frac{1}{2} (x - \langle x \rangle)^2 F''(\langle x \rangle) + \dots$$

$$\Rightarrow \langle F(x) \rangle = \langle -\frac{\partial V}{\partial x} \rangle = F(\langle x \rangle) + \frac{1}{2} \Delta x^2 F''(\langle x \rangle) + \dots$$

$$\Rightarrow \text{Kun hvis } F''(\langle x \rangle) = F'''(\langle x \rangle) = \dots = 0, \text{ er } \langle F(x) \rangle = F(\langle x \rangle),$$

$\Rightarrow$  Kun da vil  $\langle x \rangle$  følge den klassiske banen, <sup>eksakt</sup> for da har vi

$$\frac{d\langle p \rangle}{dt} = m \frac{d^2 \langle x \rangle}{dt^2} = F(\langle x \rangle), \text{ dvs Newtons 2. lov for } \langle x \rangle !$$

Ser at  $\langle F(x) \rangle \approx F(\langle x \rangle)$  (dvs Newton-mekanikk er OK)  
dersom  $\Delta x$  kan neglisjeres (makroskopiske "partikler")  
og/eller  $F''(\langle x \rangle) \rightarrow 0$  (langsomt varierende potensial)

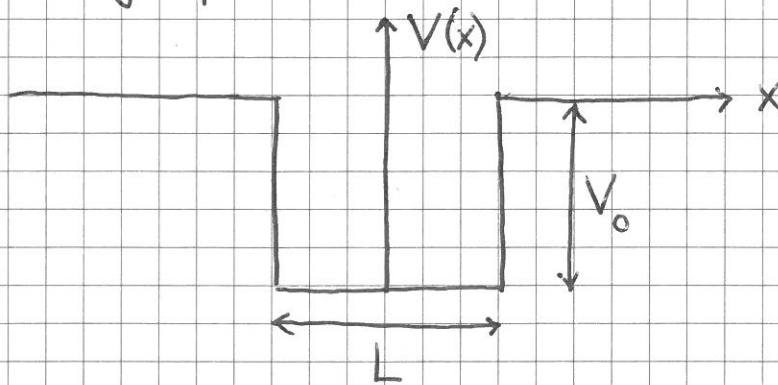
Eks: Konstant tyngdefelt,  $V(z) = mgz \Rightarrow F'' = 0 \Rightarrow \langle F(z) \rangle = F(\langle z \rangle)$

Harmonisk oscillator,  $V(x) = \frac{1}{2} m \omega^2 x^2 \Rightarrow F'' = 0 \Rightarrow \langle F(x) \rangle = F(\langle x \rangle)$

# ENDIMENSJONALE POTENSIALER

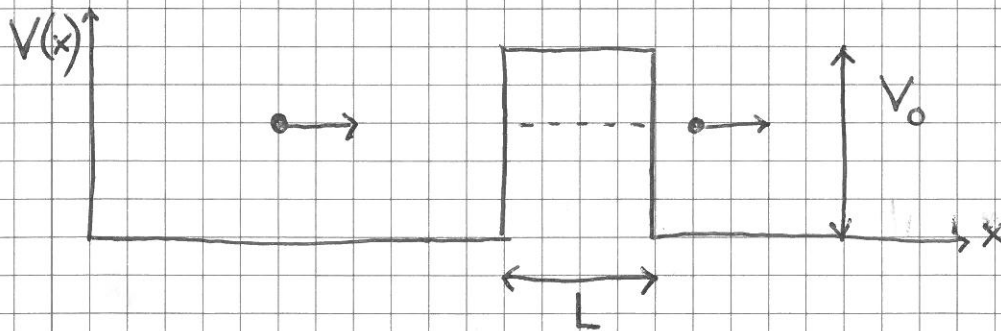
[PCH 3 ; DFG 2 ; IØ 3]

- Endelig potensialbrønn



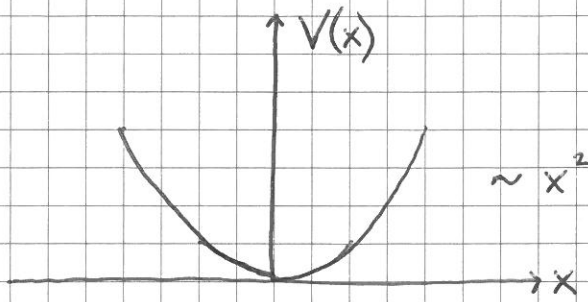
Relevans: Halvlederteknologi, fotonikk

- Potensialbarriere



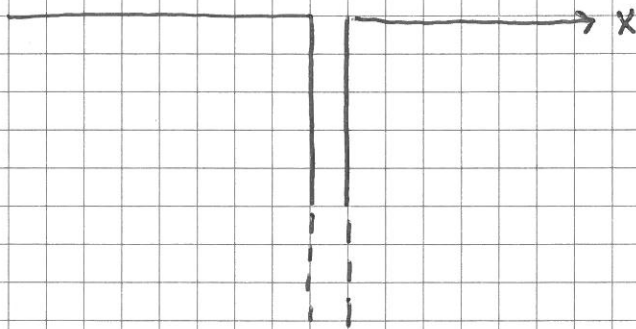
Relevans: Tunnelering. Feltemisjona  
 Fisjon, fusjon (radioaktivitet).  
 Tunneleringsmikroskop (STM).  
 Spredningseksperimenter.

- Harmonisk oscillator



Relevans: Vibrasjoner i molekyler og krystaller.  
 Alle problemer der et eller annet svinger  
 omkring en likevektsposisjon.

- $\delta$ -funksjonspotensial



~~Brønn~~ Brønn / bariere med  $V_0 \rightarrow \infty$ ,  $L \rightarrow 0$ .

Disse kan løses eksakt (analytisk).

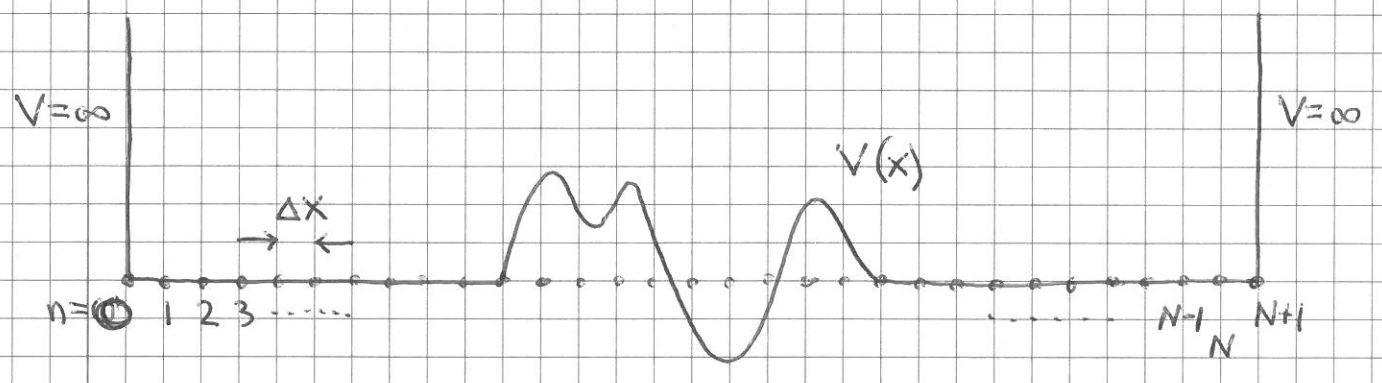
Med "vilkårlig"  $V(x)$  trengs en numerisk løsningsmetode.

# Numerisk løsning av TUSL

$$\text{TUSL: } -\frac{\hbar^2}{2m} \psi''(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

Strategi: Diskretiserer området  $0 < x < L$ , slik at det "interessante" intervallet for  $V(x)$  er langt unna  $x=0$  og  $x=L$ .

Setter  $V = \infty$  for  $x \leq 0$  og  $x \geq L$ .



$$x_n = n \cdot \Delta x$$

$$V_n = V(x_n) = V(n \cdot \Delta x) \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} V_0 = V_{N+1} = \infty \\ \\ \Rightarrow \psi_0 = \psi_{N+1} = 0 \end{array}$$

$$\psi_n = \psi(x_n) = \psi(n \cdot \Delta x)$$

$$\psi''_n \approx \frac{\psi'_{n+1/2} - \psi'_{n-1/2}}{\Delta x} \approx \frac{\frac{\psi_{n+1} - \psi_n}{\Delta x} - \frac{\psi_n - \psi_{n-1}}{\Delta x}}{\Delta x}$$

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



⇒ TUSL på  $0 < x < L$  er nå sett av  $N$

differanseligninger:

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

$$(n = 1, 2, 3, \dots, N)$$

På kompakt form:

$$\mathbb{H} \vec{\Psi} = E \vec{\Psi}, \text{ der } \mathbb{H} \text{ er } (N \times N)\text{-matrise}$$

$$\text{med } H_{nn} = \frac{\hbar^2}{m\Delta x^2} + V_n, \quad H_{n, n\pm 1} = -\frac{\hbar^2}{2m\Delta x^2},$$

$$H_{ij} = 0 \text{ ellers}$$

dvs en reell, symmetrisk, tri-diagonal matrise,

med  $N$  forskjellige, reelle egenverdier  $E_1, E_2, \dots, E_N$

med tilhørende egenvektorer  $\vec{\Psi}_{\#1}^{(1)}, \vec{\Psi}_{\#2}^{(2)}, \dots, \vec{\Psi}_{\#N}^{(N)}$

som er ortogonale, normerbare, og kan velges reelle.

[Ikke-triviale løsninger,  $\vec{\Psi} \neq 0$ , kun hvis  $\det(\mathbb{H} - E\mathbb{I}) = 0$ , gir  $N$ -te-gradslign.  $C_N E^N + C_{N-1} E^{N-1} + \dots + C_1 E + C_0 = 0$  med  $N$  løsn.  $E_1, E_2, \dots, E_N$ ; hvorefter tilhørende egenvektorer bestemmes ved å løse  $(\mathbb{H} - E_i \mathbb{I}) \vec{\Psi}_{\#i}^{(i)} = 0$ .

Normering:  $\sum_{n=1}^N |\psi_{\#n}^{(i)}|^2 \Delta x = 1.$

$$\left( \psi_n^{(i)} = \psi^{(i)}(x_n) = \text{verdi av } \psi^{(i)} \text{ i pos. } x_n = n \cdot \Delta x \right)$$

Standard egenverdi problem; implementert i

"alle" programpakker (matlab, python, ...).

Matlab:

$$[S, D] = \text{eig}(H);$$

$$\Rightarrow D(1,1) = E_1, \dots, D(N,N) = E_N \quad (E_1 < E_2 < \dots < E_N)$$

$$S(n,i) = \psi_n^{(i)} = \psi^{(i)}(x_n), \text{ dvs kolonne nr } i$$

i matrisen  $S$  er egenvektor nr  $i$  ( $i=1,2,\dots,N$ )

Python:

```
import numpy as np
```

⋮

```
w, v = np.linalg.eigh(H)
```

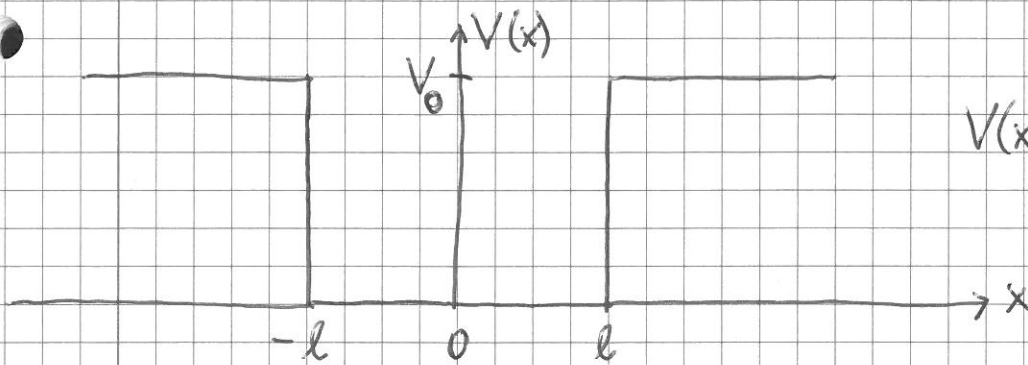
$$\Rightarrow w[0] = E_1, \dots, w[N-1] = E_N \quad (E_1 < E_2 < \dots < E_N)$$

$$v[n-1, i-1] = \psi_n^{(i)} = \psi^{(i)}(x_n), \text{ dvs kolonne nr } i-1$$

i matrisen  $v$  er egenvektor nr  $i$  ( $i=1,2,\dots,N$ )

[Python nummererer elementene i tabeller og matriser fra og med 0]

# Endelig potensialbrønn [PH 3.3; DFG 2.6; IØ 3.2]



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

TUSL: 
$$\psi''(x) = \begin{cases} -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x) & ; |x| \leq l \\ \frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2} \psi(x) & ; |x| > l \end{cases}$$

$E < V_0$ :

$$\psi(x) = C \sin kx + D \cos kx \quad ; \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad ; \quad |x| \leq l$$

$$\psi(x) = A e^{\gamma x} + B e^{-\gamma x} \quad ; \quad \gamma = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad ; \quad |x| > l$$

$$e^{\gamma x} \xrightarrow{x \rightarrow \infty} \infty \Rightarrow \psi(x) = B e^{-\gamma x} \quad ; \quad x > l$$

$$e^{-\gamma x} \xrightarrow{x \rightarrow -\infty} \infty \Rightarrow \psi(x) = A e^{\gamma x} \quad ; \quad x < -l$$

5 ukjente, A, B, C, D og energien E, fastlegges med normering,  $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$ , og 4 grensebetingelser,  $\psi$  og  $\psi'$  kont. i  $x = \pm l$ .

Med symmetrisk  $V(x)$  forventes symm.  $|\psi|^2$ , dvs symm, og (eller) antisymm. løsninger  $\psi(x)$ , dvs  $\psi(x) = D \cos kx$  ( $C=0$ ) og  $\psi(x) = C \sin kx$  ( $D=0$ ).

$\Psi$  og  $\Psi'$  kont. i  $x = -l$ :

$$A e^{-\lambda l} = -C \sin kl + D \cos kl \quad (1)$$

$$A \lambda e^{-\lambda l} = k(C \cos kl + D \sin kl) \quad (2)$$

Mult. (1) med  $\sin kl$  og ~~trekk fra~~  $\frac{1}{k} \cos kl$

$$\Rightarrow A \frac{\lambda}{k} e^{-\lambda l} \cos kl - A \sin kl = C$$

$$\Rightarrow C = A e^{-\lambda l} \cos kl \left( \frac{\lambda}{k} - \tan kl \right) \quad (3)$$

Mult. (1) med  $\cos kl$  og legg til (2) mult. med  $\frac{1}{k} \sin kl$

$$\Rightarrow A \frac{\lambda}{k} e^{-\lambda l} \sin kl + A e^{-\lambda l} \cos kl = D$$

$$\Rightarrow D = A e^{-\lambda l} \cos kl \left( \frac{\lambda}{k} \tan kl + 1 \right) \quad (4)$$

$\Psi$  og  $\Psi'$  kont. i  $x = l$ :

~~$$B e^{-\lambda l} = C \sin kl + D \cos kl \quad (5)$$~~

$$-B \lambda e^{-\lambda l} = k(C \cos kl - D \sin kl) \quad (6)$$

$$(5) \cdot \frac{\lambda}{k} + (6) \cdot \frac{1}{k} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow C \left( \frac{\lambda}{k} \sin kl + \cos kl \right) + D \left( \frac{\lambda}{k} \cos kl - \sin kl \right) = 0$$

$$\Rightarrow C \left( \frac{\lambda}{k} \tan kl + 1 \right) + D \left( \frac{\lambda}{k} - \tan kl \right) = 0 \quad (7)$$

Innsøtting av (3) og (4) i (7) gir to like ledd:

$$2 \left( \frac{\lambda}{k} \tan kl + 1 \right) \left( \frac{\lambda}{k} - \tan kl \right) = 0$$



$$\frac{\hbar E}{k} \tan kl + 1 = 0 \Rightarrow D = 0$$

$$\Rightarrow \psi(x) = C \sin kx; \text{ antisymm. løsninger}$$

$$\frac{\hbar E}{k} - \tan kl = 0 \Rightarrow C = 0$$

$$\Rightarrow \psi(x) = D \cos kx; \text{ symm. løsninger}$$

Energiegenverdier  $E$  gitt ved:

$$\tan kl = \begin{cases} \hbar/k & ; \text{ symm. løsn. (S)} \\ -k/\hbar & ; \text{ antisymm. løsn. (AS)} \end{cases}$$

dvs

$$\tan \frac{\sqrt{2mE}l}{\hbar} = \begin{cases} \sqrt{\frac{V_0 - E}{E}} & (S) \\ -\sqrt{\frac{E}{V_0 - E}} & (AS) \end{cases}$$

Grensefallene:  $V_0 \rightarrow \infty$ , partikkel i boks.

$$\tan \frac{\sqrt{2mE}l}{\hbar} = \begin{cases} \infty & (S) \\ 0 & (AS) \end{cases}$$

$$\Rightarrow \frac{\sqrt{2mE}l}{\hbar} = \begin{cases} \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}, \frac{5\pi}{2}, \dots & (S) \\ \pi, 2\pi, 3\pi, \dots & (AS) \end{cases}$$

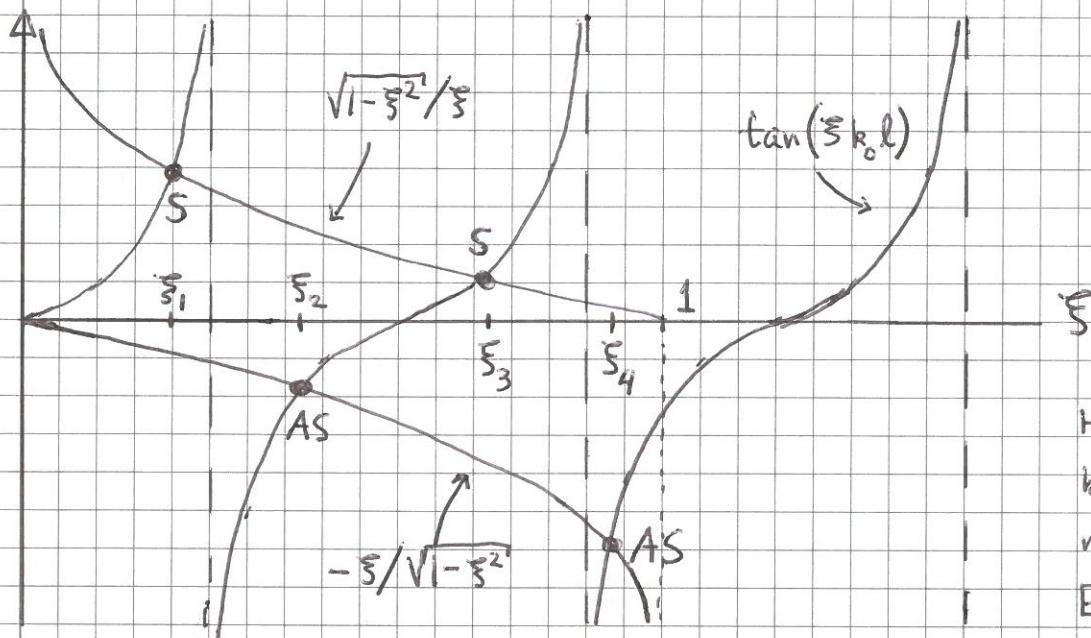
$$\Rightarrow E_n = \frac{\hbar^2}{2ml^2} \cdot \left(\frac{n\pi}{2}\right)^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(2l)^2} \cdot n^2; \quad n=1,2,3,\dots$$

OK; som  $E_n$  s. 29!

Antall bundne løsninger:

$E < V_0 \Rightarrow \xi = \sqrt{E/V_0} ; 0 < \xi < 1$

$\Rightarrow \tan(\xi \cdot k_0 l) = \begin{cases} \sqrt{1-\xi^2} / \xi & (S) \\ -\xi / \sqrt{1-\xi^2} & (AS) \end{cases} \quad \left( k_0 = \frac{\sqrt{2mV_0}}{\hbar} \right)$



Heri 4 bundne tilst. med energi  $E_n = V_0 \xi_n^2$  ( $n=1,2,3,4$ )

- Minst en symm. løsning
- Kun 1 løsn. hvis  $k_0 l < \pi/2$ : Da er  $\xi=1$  til venstre for 1. asymptot til  $\tan(\xi k_0 l)$
- 2 løsn. hvis  $\frac{\pi}{2} < k_0 l < \pi$ : Da er  $\xi=1$  til venstre for 1. nullpunkt til  $\tan(\xi k_0 l)$
- N løsn. hvis  $(N-1)\frac{\pi}{2} < k_0 l < N\frac{\pi}{2}$ 
  - $\Rightarrow N < \frac{2k_0 l}{\pi} + 1 < N+1$
  - $\Rightarrow N = 1 + \text{største heltall mindre enn } \frac{2k_0 l}{\pi}$
  - $= 1 + \left[ \frac{2k_0 l}{\pi} \right] = 1 + \left[ \frac{2l\sqrt{2mV_0}}{\pi\hbar} \right]$



• Økende antall bundne løsninger for dypere og bredere brønn.

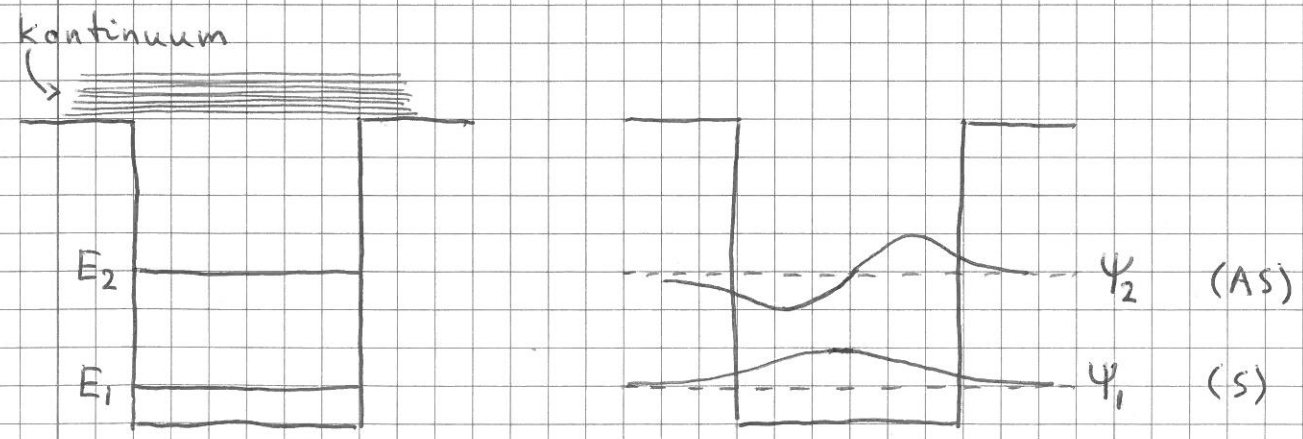
•  $|\psi|^2 > 0$  også utenfor brønnen, dvs en viss sannsynlighet for å finne partikkelen i det klassisk forbudte området, der  $E < V_0$ .

$E > V_0$ :

Når er  $\psi(x) = a \sin Kx + b \cos Kx$  for  $|x| > l$ , med  $K = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar$ , dvs ikke bundne tilstander.

Kan "matches" med  $C \sin kx + D \cos kx$  i  $x = \pm l$  (dvs kont.  $\psi$  og  $\psi'$ ) for alle verdier av  $E > V_0$ .

$\Rightarrow$  spekteret er kontinuerlig for  $E > V_0$ .



Inntrengningsdybde:  $\frac{1}{\beta} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m(V_0 - E)}}$

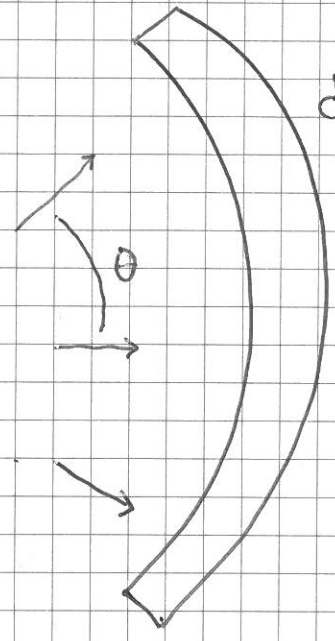
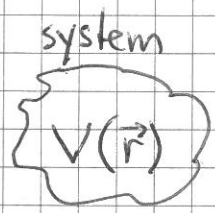
$\Rightarrow \left| \frac{\psi(l + 1/\beta)}{\psi(l)} \right| = 1/e$

# Spredning i en dimensjon

[PCH 3.6; DFG 2.5-2.7; IØ 3.6]

Spredningeksperimenter:

partikkelstråle  
inn; energi  $E$

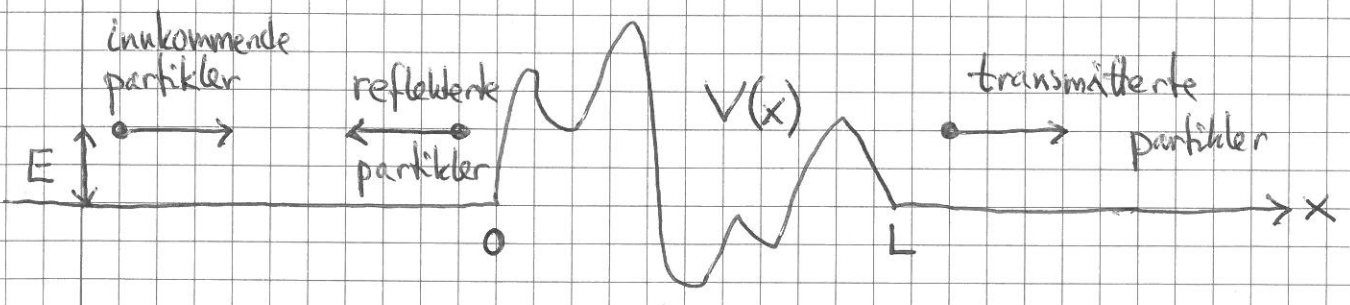


detektor;  
 $I(\theta; E)$   
gir informasjon om systemet

(nøytroner, elektroner, fotoner, ...)

[3D: TFX4205 QM 2]

Bare 2 muligheter i 1D: Refleksjon eller transmisjon



$R$  = sannsynlighet for refleksjon

$T$  = " " " " transmisjon

$\Rightarrow$   $R + T = 1$

Klassiske analogier: Bølge på streng inn mot overgang til tykkere/tynnere streng. Plan lydølge inn mot plan grenseflate mot annet medium.



Ser på dette som stationært problem, dvs bestemt

energi  $E$  og impuls  $p = \hbar k$  på innkommende partikler.

Antar  $V = 0$  for  $x < 0$ :

Løsn. av TVSL,  $-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi'' = E\Psi$ , er da  $e^{\pm ikx}$ ,

med vilkårlig positiv energi  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ . Bare

$$\Psi_i(x) = e^{ikx}$$

gir innkommende partikkel/bølge fra venstre, mens

$$\Psi_r(x) = r e^{-ikx}$$

må velges for reflektert bølge (som går mot venstre).

Antar (i første omgang) også  $V = 0$  for  $x > L$ :

$$\Psi_t(x) = t e^{ikx}$$

for transmittert bølge (ingen partikler inn fra høyre).

For  $0 < x < L$  er  $V(x)$  et eller annet, og

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

må løses etter beste evne (analytisk evt. numerisk!)

og "matches" (kontinuerlig  $\Psi$  og  $\Psi'$ ) til

$$\Psi_i(x) + \Psi_r(x) \quad \text{i } x=0$$

$$\text{og } \Psi_t(x) \quad \text{i } x=L$$

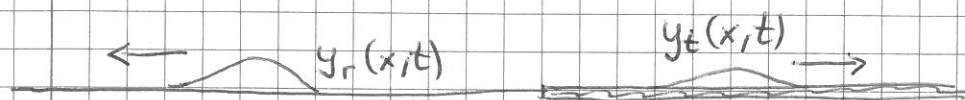
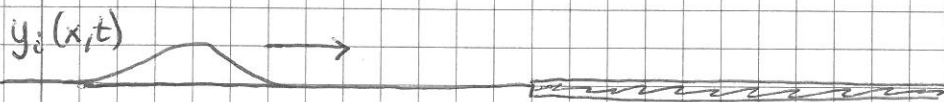
Har her ikke-normerbare bølgefunksjoner (plane bølger)

(60)

•  $\Rightarrow$  Vi betrakter heller sannsynlighetsstrømmen (s. 37)

$$j = \text{Re} \left\{ \Psi^* \frac{\hbar}{im} \Psi' \right\}$$

For klassiske bølger, f.eks. transversal bølge på streng:



Energiebevarelse:  $\bar{P}_i = \bar{P}_r + \bar{P}_t$  (middlere effekt)

Transm. koeff:  $T = \bar{P}_t / \bar{P}_i =$  andel transmittert effekt

Refl. koeff:  $R = \bar{P}_r / \bar{P}_i =$  andel reflektert effekt

$$\Rightarrow T + R = 1$$

• Tilsvarende, med plan "partikkelbølge":

Sannsynlighetsbevarelse:  $j_i = |j_r| + j_t$

Transmisjonssanns:  $T = j_t / j_i =$  "andel transmittert sannsynlighet"

Refleksjonssanns:  $R = |j_r| / j_i =$  "andel reflektert —"

$$\Rightarrow T + R = 1$$

Regner ut de tre sannsynsstrømmene (hver for seg):

(61)

$$j_i = \operatorname{Re} \left\{ e^{-ikx} \frac{\hbar}{im} ik e^{ikx} \right\} = \frac{\hbar k}{m} \quad (= p/m = v)$$

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

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

$$\Rightarrow R = |j_r|/j_i = |r|^2 \quad ; \quad T = j_t/j_i = |t|^2$$

Opplagt at  $j(x > L) = j_t = |t|^2 \hbar k/m$ , siden  $\psi_t(x) = t e^{ikx}$  er hele bølgefunksjonen når  $x > L$ .

Ikke like opplagt at  $j(x < 0) = j_i + j_r = j_i - |j_r|$ , dvs som om innkommende og reflektert bølge ikke "møter" hverandre. Men slik er det:

$$\begin{aligned} j(x < 0) &= \operatorname{Re} \left\{ (e^{-ikx} + r^* e^{ikx}) \frac{\hbar}{im} \frac{d}{dx} (e^{ikx} + r e^{-ikx}) \right\} \\ &= \frac{\hbar k}{m} - |r|^2 \frac{\hbar k}{m} + \frac{\hbar k}{m} \operatorname{Re} \left\{ r^* e^{2ikx} - r e^{-2ikx} \right\} \\ &= j_i + j_r + \frac{\hbar k}{m} \operatorname{Re} \left\{ (r e^{-2ikx})^* - r e^{-2ikx} \right\} \\ &= j_i - |j_r| + \frac{\hbar k}{m} \operatorname{Re} \left\{ -2i \operatorname{Im} (r e^{-2ikx}) \right\} \\ &= j_i - |j_r| \end{aligned}$$

$$\underline{j_i - |j_r|}$$

$V_0$  ser at  $j(x < 0) = (1-R) \frac{\hbar k}{m} = T \frac{\hbar k}{m} = j(x > L)$ , (62)

• dvs uavhengig av  $x$ . Som vekt for stasjonære tilstander,

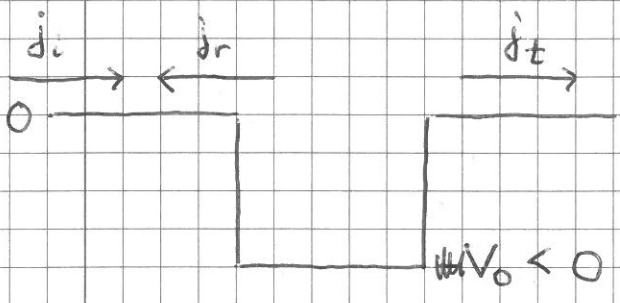
$$\Psi(x,t) = \Psi(x) e^{-iEt/\hbar}$$

for da er  $g = |\Psi|^2 = |\Psi(x)|^2$  uavh. av  $t$ , dvs

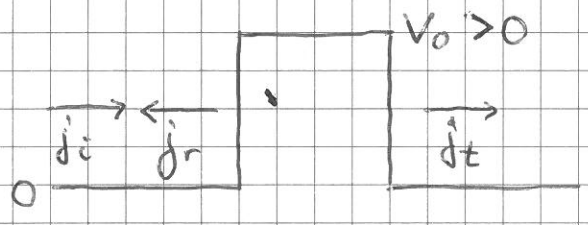
$\partial g / \partial t = 0$ , og da gir kontinuitetsligningen

$$\frac{\partial j}{\partial x} = -\frac{\partial g}{\partial t} = 0, \text{ dvs } j \text{ uavh. av } x.$$

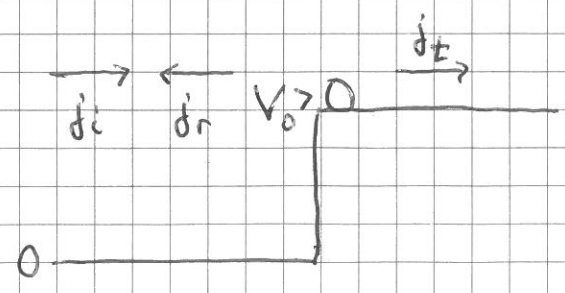
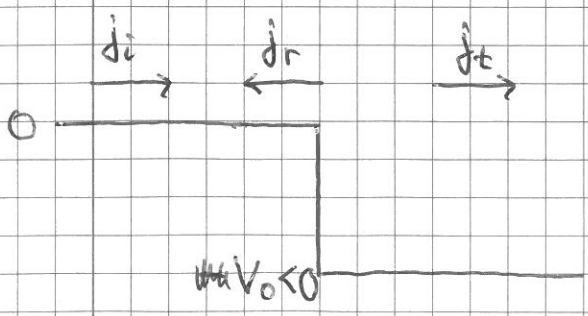
Interessante, og "enkle", spesialtilfeller:



"firkantbønn"



"firkantbarriere"



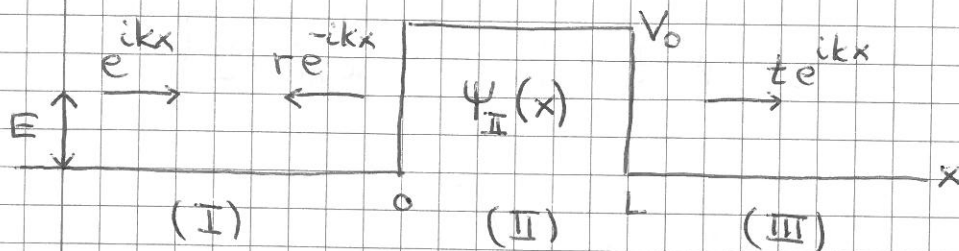
potensialsprang



Firkantbrønn eller -barriere:

$$V(x) = \begin{cases} 0 & ; x < 0 \text{ og } x > L \\ V_0 & ; 0 < x < L \end{cases}$$

La oss ta detaljene for det mest interessante tilfellet,  
 $V_0 > 0$ ,  $E < V_0$ :



$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Psi_{II}'' + V_0 \Psi_{II} = E \Psi_{II}$$

$$\Rightarrow \Psi_{II}(x) = a e^{-\kappa x} + b e^{\kappa x} ; \quad \kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

De fire ukjente  $a, b, r, t$  bestemmes med de fire grensebetingelsene:  $\Psi$  og  $\Psi'$  kontinuerlige i  $x=0$  og  $x=L$ .

$$\Rightarrow 1 + r = a + b \quad [\Psi(0)] \quad (1)$$

$$ik(1 - r) = -\kappa(a - b) \quad [\Psi'(0)] \quad (2)$$

$$a e^{-\kappa L} + b e^{\kappa L} = t e^{ikL} \quad [\Psi(L)] \quad (3)$$

$$-\kappa(a e^{-\kappa L} - b e^{\kappa L}) = ikt e^{ikL} \quad [\Psi'(L)] \quad (4)$$

(3)  $\pm$  (4) gir  $a$  og  $b$  uttrykt ved  $t$ :

$$a = \frac{1}{2} t e^{ikL} e^{\kappa L} \left(1 - \frac{ik}{\kappa}\right) ; \quad b = \frac{1}{2} t e^{ikL} e^{-\kappa L} \left(1 + \frac{ik}{\kappa}\right)$$

Innsøtting i (1) og (2) eliminerer a og b:

(64)

$$1+r = \frac{1}{2} t e^{ikL} \left\{ \underbrace{\left( e^{\frac{\hbar E}{\hbar k} L} + e^{-\frac{\hbar E}{\hbar k} L} \right)}_{2 \cosh \frac{\hbar E}{\hbar k} L} - \frac{ik}{\hbar} \underbrace{\left( e^{\frac{\hbar E}{\hbar k} L} - e^{-\frac{\hbar E}{\hbar k} L} \right)}_{2 \sinh \frac{\hbar E}{\hbar k} L} \right\}$$

$$1-r = \frac{1}{2} t e^{ikL} \left\{ -\frac{\hbar E}{ik} \underbrace{\left( e^{\frac{\hbar E}{\hbar k} L} - e^{-\frac{\hbar E}{\hbar k} L} \right)}_{2 \sinh \frac{\hbar E}{\hbar k} L} + \underbrace{\left( e^{\frac{\hbar E}{\hbar k} L} + e^{-\frac{\hbar E}{\hbar k} L} \right)}_{2 \cosh \frac{\hbar E}{\hbar k} L} \right\}$$

Addisjon av disse elim. r og gir:

$$2 = t e^{ikL} \left\{ 2 \cosh \frac{\hbar E}{\hbar k} L - i \left( \frac{\hbar E}{\hbar k} - \frac{\hbar E}{\hbar k} \right) \sinh \frac{\hbar E}{\hbar k} L \right\}$$

$$\Rightarrow T = |t|^2 = \left\{ \cosh^2 \frac{\hbar E}{\hbar k} L + \frac{1}{4} \left( \frac{\hbar E}{\hbar k} - \frac{\hbar E}{\hbar k} \right)^2 \sinh^2 \frac{\hbar E}{\hbar k} L \right\}^{-1}$$

"Forenkling":

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} \left( \frac{\hbar E}{\hbar k} - \frac{\hbar E}{\hbar k} \right)^2 &= \frac{1}{4} \left( \frac{\hbar^2 E^2}{\hbar^2 k^2} + \frac{\hbar^2 E^2}{\hbar^2 k^2} - 2 \right) = \frac{1}{4} \left( \frac{\hbar^2 E^2}{\hbar^2 k^2} + \frac{\hbar^2 E^2}{\hbar^2 k^2} + 2 \right) - 1 \\ &= \frac{1}{4} \left( \frac{\hbar E}{\hbar k} + \frac{\hbar E}{\hbar k} \right)^2 - 1 \end{aligned}$$

$$\cosh^2 \frac{\hbar E}{\hbar k} L - \sinh^2 \frac{\hbar E}{\hbar k} L = 1$$

$$\Rightarrow T = \left\{ 1 + \frac{1}{4} \left( \frac{\hbar E}{\hbar k} + \frac{\hbar E}{\hbar k} \right)^2 \sinh^2 \frac{\hbar E}{\hbar k} L \right\}^{-1}$$

Tilbake til E og  $V_0$ :

$$\left( \frac{\hbar E}{\hbar k} + \frac{\hbar E}{\hbar k} \right)^2 = \left( \frac{\hbar^2 E^2 + \hbar^2 E^2}{\hbar^2 k^2} \right)^2 = \frac{(E + V_0 - E)^2}{(V_0 - E)E} = \frac{V_0^2}{(V_0 - E)E} = \frac{1}{(1 - E/V_0) \cdot (E/V_0)}$$

$$\frac{\hbar E}{\hbar k} = \frac{L}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} = \frac{L}{\hbar} \sqrt{2mV_0} \cdot \sqrt{1 - E/V_0} = k_0 L \sqrt{1 - E/V_0}$$

der  $k_0 L$  (=  $\gamma$  hos IØ) angir "styrken" på barrieren.

$$\Rightarrow T = \left\{ 1 + \frac{\sinh^2(k_0 L \sqrt{1 - E/V_0})}{4 \frac{E}{V_0} (1 - E/V_0)} \right\}^{-1}; \quad 0 < \frac{E}{V_0} < 1$$


---

Grensetilfeller:

$E \ll V_0$  og  $k_0 L \gg 1$ :

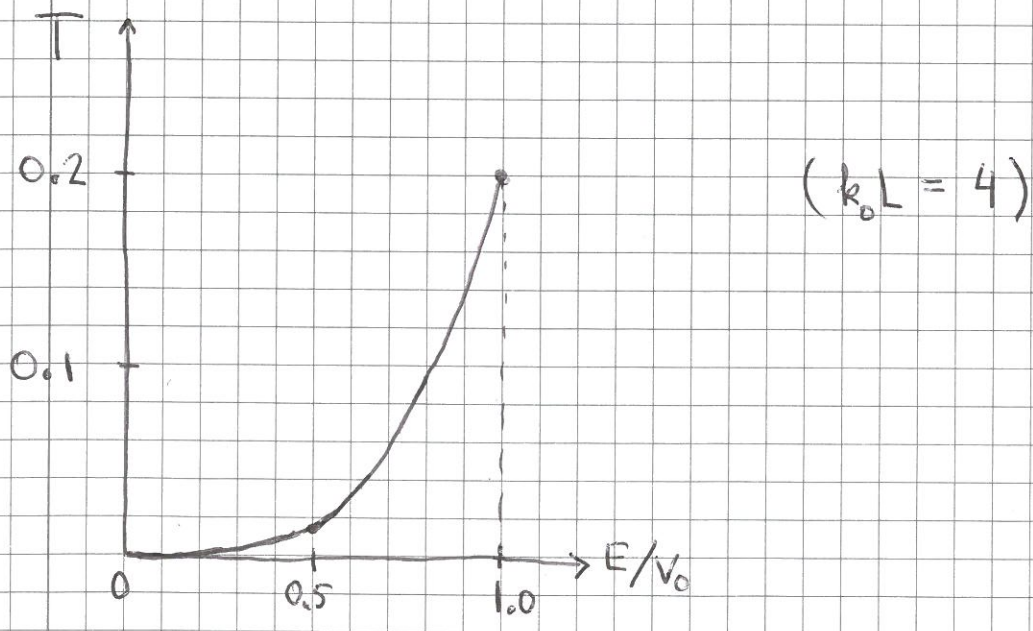
$$\sinh(k_0 L \sqrt{1 - E/V_0}) \approx \frac{1}{2} e^{k_0 L \sqrt{1 - E/V_0}} \gg 1$$

$$\Rightarrow T \approx 16 \frac{E}{V_0} (1 - \frac{E}{V_0}) e^{-2k_0 L \sqrt{1 - E/V_0}}$$

$E \rightarrow V_0$ :

$$\sinh^2(k_0 L \sqrt{1 - E/V_0}) \approx (k_0 L)^2 (1 - E/V_0)$$

$$\Rightarrow T \rightarrow \left\{ 1 + (k_0 L / 2)^2 \right\}^{-1}$$



Tunnelering: Partiklene har en viss sanns. for å "spasere" gjennom det klassiske forbudte området, der  $E < V_0$ !



Med brønn,  $V_0 < 0$ , eller barriere med  $E > V_0 > 0$ :

$\Psi_{II}(x) = a e^{iqx} + b e^{-iqx}$  ;  $q = \sqrt{2m(E - V_0)} / \hbar$

dvs  $\hbar k \rightarrow -iq$  s. 63-64

$\Rightarrow 2 = t e^{ikL} \left\{ 2 \cosh(-iqL) + \left( \frac{k}{q} + \frac{q}{k} \right) \sinh(-iqL) \right\}$

Her er

$\cosh(-iqL) = \frac{1}{2} (e^{-iqL} + e^{iqL}) = \cos(qL)$

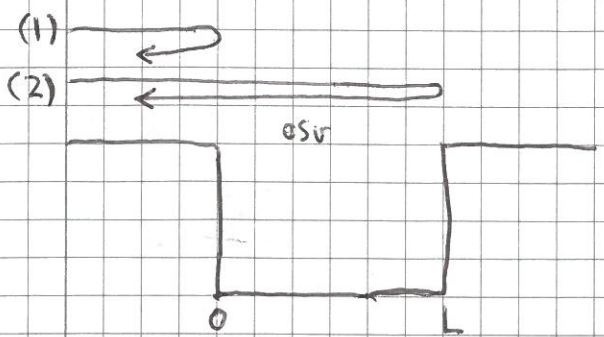
$\sinh(-iqL) = \frac{1}{2} (e^{-iqL} - e^{iqL}) = \frac{1}{2} \cdot (-2i) \sin(qL) = -i \sin(qL)$

$\Rightarrow T = |t|^2 = \left\{ \cos^2 qL + \left( \frac{k^2}{q^2} + \frac{q^2}{k^2} - 2 + 4 \right) \cdot \frac{1}{4} \sin^2 qL \right\}^{-1}$   
 $= \left\{ 1 + \frac{1}{4} \left( \frac{q}{k} - \frac{k}{q} \right)^2 \sin^2 qL \right\}^{-1}$  (Brønn:  $q > k$ )  
 (Barriere:  $q < k$ )

Ullull

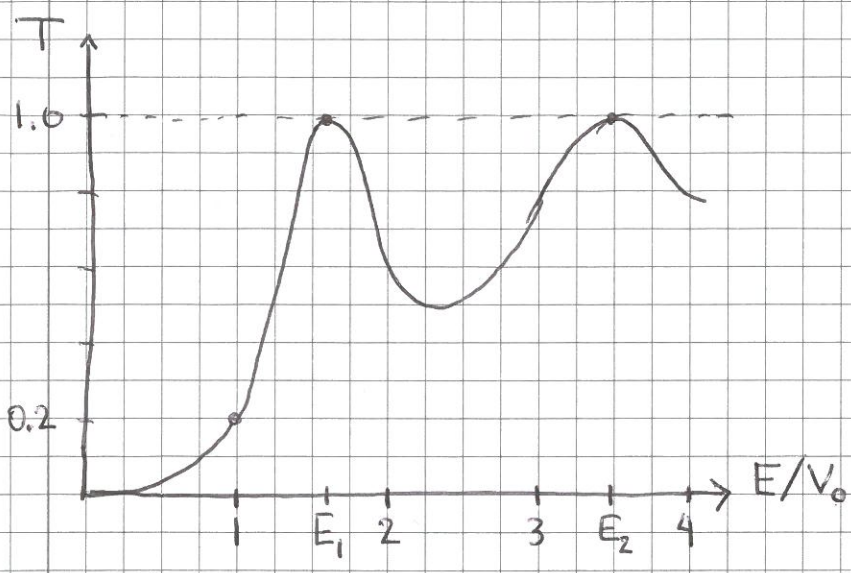
$T < 1$  ; "ikke-klassisk refleksjon" for de aller fleste verdier av  $E$

$T = 1$  når  $\sin qL = 0$ , dvs  $qL = n\pi$  ( $n=1,2,\dots$ )  
 dvs  $L = \frac{n\pi}{q} = n\pi \cdot \frac{\lambda}{2\pi} = n \cdot \frac{\lambda}{2}$ , dvs  $2L = n\lambda$  :



Nettresultatet blir her destruktiv interferens mellom baner med veilengdeforskjell  $2L, 4L, 6L, \dots$



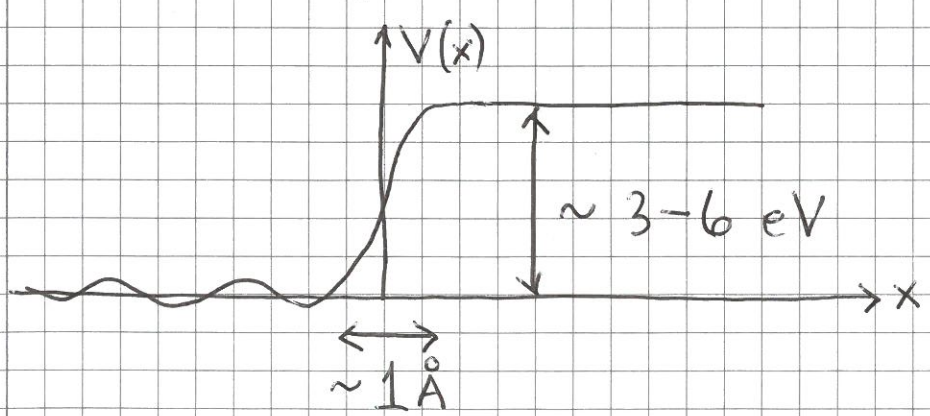
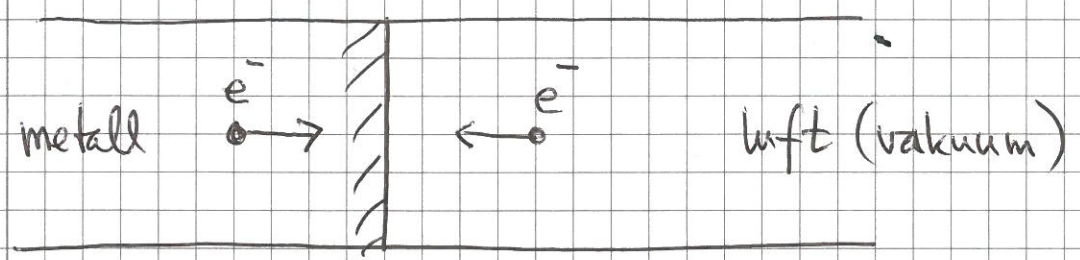


Eks:  
 Barriere med  
 $k_0 L = 4$  (som  $\leq 65$ )  
 $\downarrow$   
 $E_1 = V_0 + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = 1.62V_0$   
 $E_2 = V_0 + \frac{4\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = 3.47V_0$   
 $\vdots$

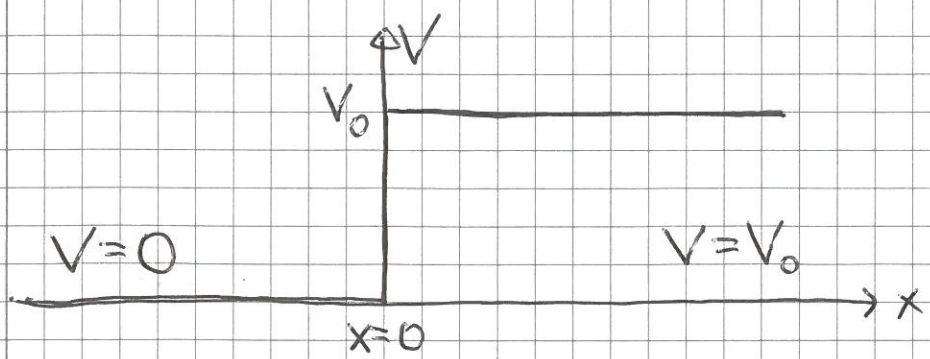
$$qL = n\pi \Rightarrow q^2 = \frac{2m(E_n - V_0)}{\hbar^2} = \frac{n^2 \pi^2}{L^2} \Rightarrow E_n = V_0 + \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2}$$

$$T(E_n) = 1 ; n = 1, 2, 3, \dots$$

### Spredning med potensialsprang



Realistisk  
 potensial



Modell-  
 potensial

Med plan bølge inn fra venstre,  $E > V_0$ :

$$\Psi(x < 0) = e^{ikx} + r e^{-ikx} ; \quad k = \sqrt{2mE}/\hbar$$

$$\Psi(x > 0) = t e^{iqx} ; \quad q = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar < k$$

$$\Rightarrow 1 + r = t \quad \text{og} \quad ik(1 - r) = iq t$$

$$\Rightarrow \cancel{r} = \frac{k - q}{k + q}, \quad t = \frac{2k}{k + q}$$

Sanns. strømmer:  $j_i = \frac{\hbar k}{m}$ ,  $j_r = -|r|^2 \frac{\hbar k}{m}$

$$j_t = |t|^2 \frac{\hbar q}{m}$$

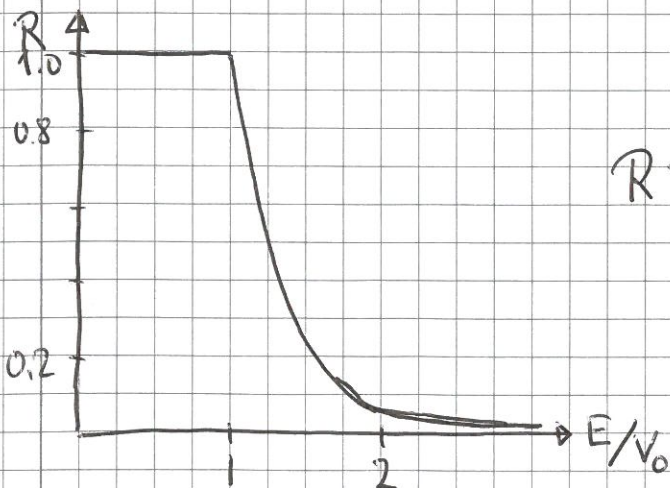
$$\Rightarrow R \equiv |j_r|/j_i = |r|^2 ; \quad T \equiv j_t/j_i = |t|^2 q/k$$

$$\Rightarrow \boxed{R = \left(\frac{k - q}{k + q}\right)^2 ; \quad T = \frac{4kq}{(k + q)^2}} \quad (R + T = 1)$$

[Sammenlign trans. bølge på streng!]

Med plan bølge inn fra høyre,  $E > V_0$ :

$q \leftrightarrow k \Rightarrow$  uendret  $R$  og  $T$ ! ("resiprositet")

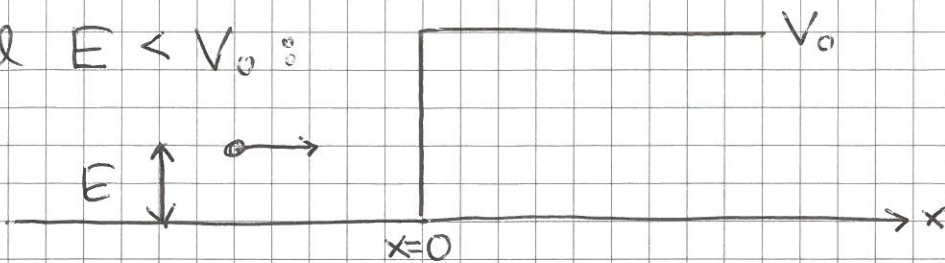


$$R = \left(\frac{1 - \sqrt{1 - V_0/E}}{1 + \sqrt{1 - V_0/E}}\right)^2 \quad \text{for } E > V_0$$

$$R = 1 \quad \text{for } E < V_0$$



Med  $E < V_0$ :



(69)

Må ha  $\Psi(x>0) \neq \infty$  när  $x \rightarrow \infty$

$$\Rightarrow \Psi(x>0) = t e^{-\alpha x} \quad ; \quad \alpha = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar > 0$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow j_t &= \text{Re} \left\{ t^* e^{-\alpha x} \frac{\hbar}{im} (-\alpha) t e^{-\alpha x} \right\} \\ &= \text{Re} \left\{ i |t|^2 \frac{\hbar \alpha}{m} e^{-2\alpha x} \right\} = 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \underline{T=0} \quad ; \quad \underline{R=1}$$

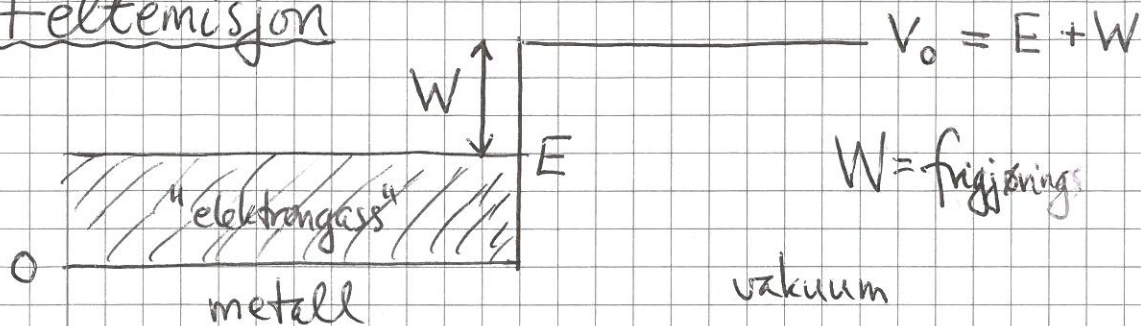
$$\text{Evt: } 1+r=t, \quad ik(1-r) = -\alpha t \Rightarrow (1-r) \frac{ik}{\alpha} = -t$$

$$\Rightarrow \cancel{1+r=t} \quad 1+r + \frac{ik}{\alpha} (1-r) = 0$$

$$\Rightarrow r \left(1 - \frac{ik}{\alpha}\right) + \left(1 + \frac{ik}{\alpha}\right) = 0$$

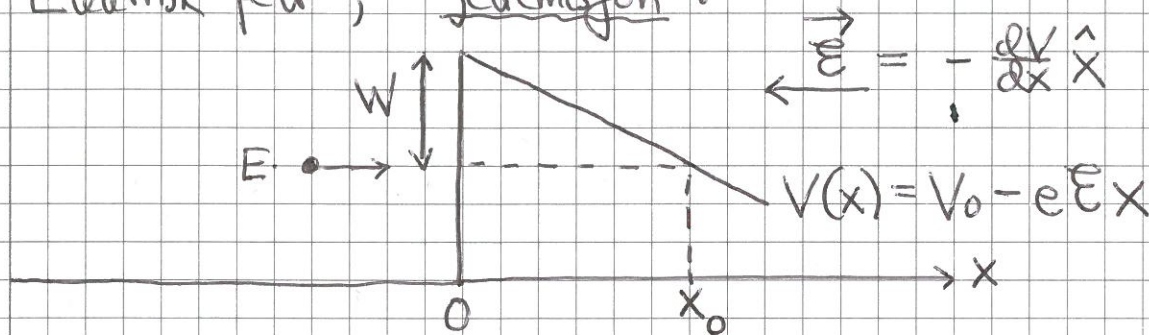
$$\Rightarrow r = - \frac{1 + ik/\alpha}{1 - ik/\alpha} \Rightarrow |r|^2 = 1 \Rightarrow \underline{\underline{R=1}}$$

# Feltemisjon



Hvordan få elektroner ut av metallet?

- (a) Fotoner med energi  $h\nu > W$ ; fotoelektrisk effekt
- (b) Høy temperatur,  $kT \sim W$ ; "glødetråd"
- (c) Elektrisk felt; feltemisjon:



⇒ Mulig for elektroner å tunnelere ut!

$$V_0 - eEx_0 = E = V_0 - W \Rightarrow x_0 = W/eE$$

Fra s.65:  $T \approx A(E) e^{-2\mathcal{H}L}$  for tunnelling gjennom tykk og/eller høy barriere, med forholdsvis langsomt varierende "prefaktor"  $A(E)$ .

Dvs:  $T \sim e^{-2\mathcal{H}L} = e^{-2 \int_0^L \mathcal{H} dx}$  når  $\mathcal{H} = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} = \text{konst.}$

Det viser seg at  $T \sim e^{-2 \int_0^{x_0} \mathcal{H}(x) dx}$  også med (langsomt) varierende barriereshøyde  $V(x)$  mellom 0 og  $x_0$   
 [WKB-tilnærmsen; PCH 7.5; D3G 8]



Med  $V(x) = V_0 - eEx$  er  $\mathcal{H}(x) = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{W - eEx}$

som gir

$$T \sim \exp \left\{ - \frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \int_0^{x_0} \sqrt{W - eEx'} dx' \right\}$$

$$= \exp \left\{ - \frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{W/eE}{0} (W - eEx)^{3/2} \cdot \frac{2}{3} \cdot \left(-\frac{1}{eE}\right) \right\}$$

$$= \exp \left\{ - \frac{4\sqrt{2m} W^{3/2}}{3\hbar eE} \right\}$$

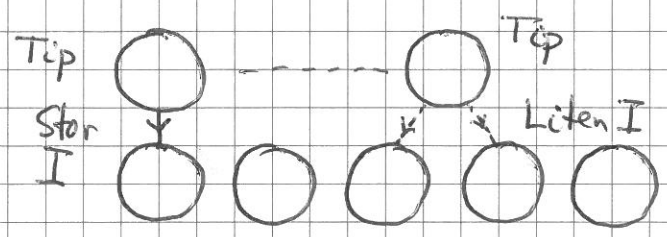
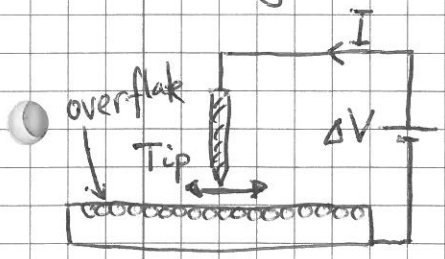
Typiske tallverdier:  $W = 4\text{eV}$ ,  $E = 10^9 \text{V/m}$

$\Rightarrow T \sim \exp\{-55\} \sim 10^{-24}$ ; liten, men ikke null!

Avhenger sterkt av  $E$ :  $E \rightarrow \frac{1}{2} \cdot 10^9 \frac{\text{V}}{\text{m}} \Rightarrow T \sim 10^{-48}$

$E \rightarrow 2 \cdot 10^9 \frac{\text{V}}{\text{m}} \Rightarrow T \sim 10^{-12}$

### Scanning Tunneling Microscopy (STM)



Binnig & Rohrer,  
IBM Zürich [NP 1986]

Tunnelingsstrøm  $I \sim T \sim \exp(-2\mathcal{H}L)$  svært følsom

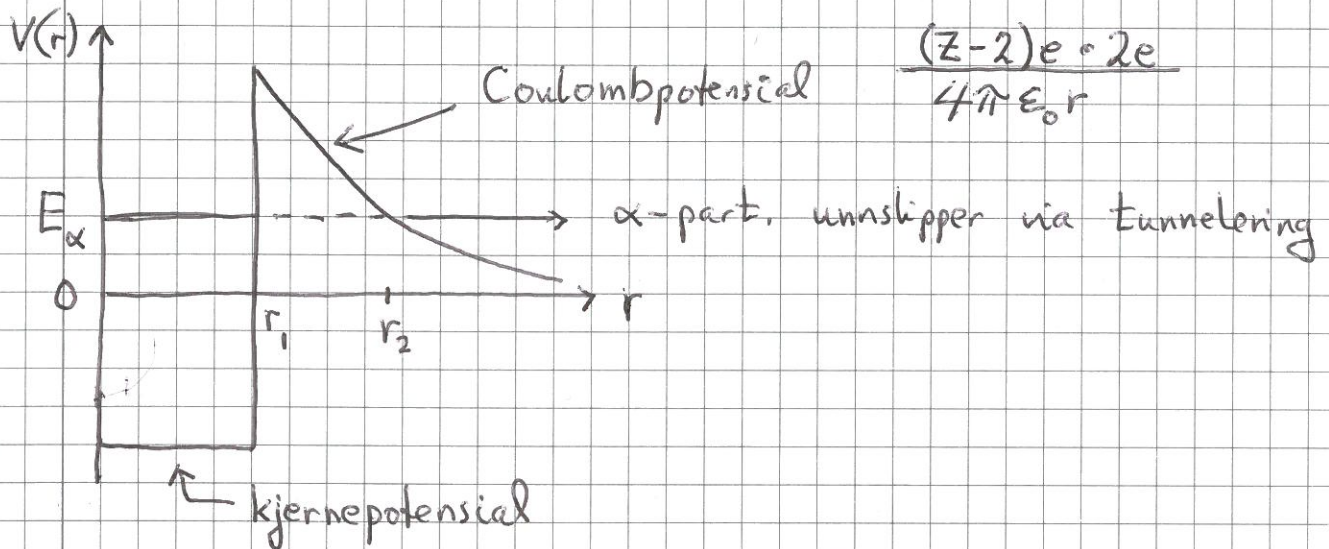
for endringer i tåp-overflate-avstanden  $L$

$\Rightarrow$  Avbildning på atomært nivå!

# Kjernerreaksjoner

${}^4_2\text{He}^{2+}$  (=  $\alpha$ -partikkel) som dannes i (stor) atomkjerne  
føler sterkt tiltrekkende kjernekrefter og "relativt sterkt"  
frastøtende Coulombkrefter.

Modellpotensial (Gamow 1928) :



Eks:  ${}^{212}_{84}\text{Po} \rightarrow {}^{208}_{82}\text{Pb} + \alpha$  ; levetid ca  $0.3 \mu\text{s}$  ;  $E_\alpha \approx 9 \text{ MeV}$

$Z=84, r_1 \approx 6 \text{ fm} \Rightarrow V(r_1) \approx 6.3 \cdot 10^{-12} \text{ J} \approx \text{39 MeV}$

$T \sim \exp\left\{-\frac{2\sqrt{2m_\alpha}}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{V(r) - E_\alpha} dr\right\}$  ;  $V(r_2) = E_\alpha$

$\approx \exp\{-44.4\} \approx 5 \cdot 10^{-20}$

$v \approx \sqrt{2E_\alpha/m_\alpha} = 2 \cdot 10^7 \text{ m/s}$

$\Rightarrow f = t_{\text{kollisjon}}^{-1} = v/2r_1 \approx 2 \cdot 10^{21} \text{ s}^{-1}$

= antall ganger  $\alpha$ -part. prøver å unnslippe pr sek.

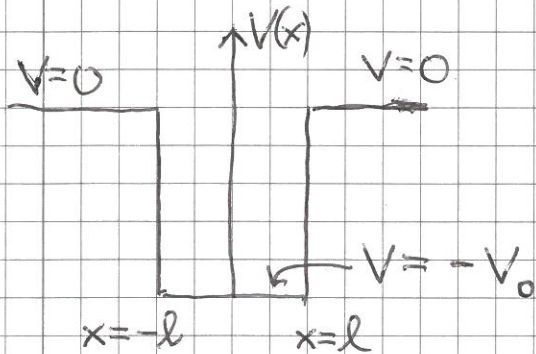
$\Rightarrow f \cdot T \approx 10^2 \text{ s}^{-1} = \text{unnslippsraten}$

$\Rightarrow \tau = 0.01 \text{ s} = \text{estimert levetid}$  (der vi bommet med faktor ca  $10^5$ , pga manglende prefaktor i  $T$ , og kanskje litt høy barriere)



# Deltafunksjonspotensial

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



Grensetilfellet  $V_0 \rightarrow \infty, l \rightarrow 0$   
 med endelig verdi for  
 produktet  $V_0 \cdot 2l$  ("dybde  
 x bredde) kan beskrives  
 med Diracs  $\delta$ -funksjon,  $\delta(x)$ .

Definisjon:  $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0)$  ( $f(x)$  kontinuerlig i  $x=0$ )

Med  $f(x) = 1$ :  $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$

Kun  $f(0)$  påvirker verdien av  $\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx$

$\Rightarrow$  må ha  $\delta(x) = 0$  når  $x \neq 0$

Hvis  $\delta(0) < \infty$ , blir da  $\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 0$

$\Rightarrow$  må ha  $\delta(0) = \infty$

Vikan representere  $\delta(x)$  med "normale funksjoner"

$\delta_\epsilon(x)$ , og la  $\delta(x) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \delta_\epsilon(x)$ .

Eks 1:  $\delta_\epsilon(x) = \begin{cases} 1/\epsilon & ; |x| \leq \epsilon/2 \\ 0 & ; |x| > \epsilon/2 \end{cases}$

Da er  $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \delta_\epsilon(x) = \begin{cases} \infty & ; x=0 \\ 0 & ; x \neq 0 \end{cases}$ , som påkrevd

og  $\int_{-\infty}^{\infty} \delta_\epsilon(x) dx = \frac{1}{\epsilon} \cdot 2\epsilon/2 = 1$ , — " —

Eks 2:

$$\begin{aligned}\delta_\varepsilon(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-1/\varepsilon}^{1/\varepsilon} e^{ikx} dk = \frac{1}{2\pi ix} \Big|_{-1/\varepsilon}^{1/\varepsilon} e^{ikx} \\ &= \frac{1}{\pi x} \cdot \frac{1}{2i} (e^{ix/\varepsilon} - e^{-ix/\varepsilon}) \\ &= \frac{1}{\pi x} \cdot \sin(x/\varepsilon)\end{aligned}$$

(74)

Oscillerer uendelig raskt når  $\varepsilon \rightarrow 0$ , unntatt "i  $x=0$ ",  
og  $\delta_\varepsilon(x) \xrightarrow{\varepsilon \rightarrow 0} \infty$ .

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta_\varepsilon(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin(x/\varepsilon)}{\pi x} dx = \operatorname{sgn}(1/\varepsilon) = 1 \quad ; \quad \text{OK}$$

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

Fourier-representasjon  
av  $\delta(x)$

Flere egenskaper:

"Substituer"  $x' = -x$ :  $dx' = -dx$

~~$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$~~

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1 \Rightarrow \int_{+\infty}^{-\infty} \delta(-x') (-dx') = 1$$

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \delta(-x') dx' = 1$$

$$\Rightarrow \boxed{\delta(-x) = \delta(x)}$$

$$\left( \Rightarrow \delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\pm ikx} dk \right)$$

Substituer  $x' = |a|x \Rightarrow dx' = |a|dx$

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(ax) dx = \int_{-\infty}^{\infty} f\left(\frac{x'}{|a|}\right) \delta(x') \frac{dx'}{|a|} = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \left[ \frac{1}{|a|} \delta(x) \right] dx$$

$$\Rightarrow \boxed{\delta(ax) = \delta(|a|x) = \frac{1}{|a|} \delta(x)}$$



3D:  $\int f(\vec{r}) \delta(\vec{r}) d^3r = f(0,0,0)$

$\Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} f(x,y,z) \delta(\vec{r}) dx dy dz = f(0,0,0)$

$\Rightarrow \delta(\vec{r}) = \delta(x) \cdot \delta(y) \cdot \delta(z)$

Fysisk relevans av  $\delta$ -funksjonen:

- Ladningstettheten  $\rho(\vec{r})$  for en punktladning  $q$  i  $\vec{r} = \vec{a}$ :

$\rho(\vec{r}) = q \cdot \delta(\vec{r} - \vec{a})$

$\Rightarrow$  Total ladning:  $Q = \int \rho(\vec{r}) d^3r = q \int \delta(\vec{r} - \vec{a}) d^3r = q$ ; ok.

[Tilsvarende med punktmasse, selvsagt]

- Kortvarig "puls" av et eller annet ved tidspunktet  $T \sim \delta(t - T)$

$\delta$ -funksjonsnormering:

Fri partikkel med impuls  $p$ :  $\Psi_p(x) = C e^{ipx/\hbar}$

Ikke normerbar i "egentlig forstand":

$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi_p(x)|^2 dx = |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dx = \infty$

Men vi har ortogonalitet:

$\int_{-\infty}^{\infty} \Psi_p^*(x) \Psi_{p'}(x) dx = |C|^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(p'-p)x/\hbar} dx \stackrel{(y=x/\hbar)}{=} |C|^2 \hbar \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(p'-p)y} dy = |C|^2 \hbar \delta(p'-p) \cdot 2\pi$

⇒ med  $C = (2\pi\hbar)^{-1/2}$  har vi  $\delta$ -funksjonsnormeringen

$$\left\langle \Psi_p, \Psi_{p'} \right\rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_p^*(x) \Psi_{p'}(x) dx = \delta(p' - p) = \delta(p - p')$$

for tilstandene  $\Psi_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}$  i den kontinuerlige delen av energispekteret.



Tilbake til modellpotensialet, firkantbrønn med  $V_0 \rightarrow \infty$ ,  $l \rightarrow 0$ ,  $\beta = V_0 \cdot 2l$  endelig. Kan <sup>nå</sup> skrives på formen

$$V(x) = -\beta \delta(x)$$

Merk at siden  $\int \delta(x) dx = 1$ , må enheten til  $\delta(x)$  være  $[x]^{-1}$ , dvs  $[\delta(x)] = 1/m$  når  $x$  er en lengde (posisjon).

Med  $\beta = V_0 \cdot 2l$  blir dermed  $[V(x)] = [V_0 \cdot 2l \cdot \delta(x)] = [V_0] \cdot m$

Når ~~for~~  $x \neq 0$  er  $V(x) = 0$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \Psi'' = E\Psi \Rightarrow \Psi'' = -\frac{2mE}{\hbar^2} \Psi = \kappa^2 \Psi$$

med akseptabel løsning for  $E < 0$  ( $|\Psi|$  endelig;  $\Psi$  kont. i  $x=0$ )

$$\Psi(x) = \begin{cases} C e^{-\kappa x} & ; x > 0 \\ C e^{\kappa x} & ; x < 0 \end{cases}$$

"Triks": Integrasjon av TUSL fra  $-\epsilon$  til  $+\epsilon$  og grensen  $\epsilon \rightarrow 0$  fastlegger  $\kappa$ , og dermed energien til den bundne tilstanden.



$$-\frac{\hbar^2}{2m} \psi'' + V(x)\psi = E\psi$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dx} \psi' = \frac{2m}{\hbar^2} V(x)\psi - \frac{2m}{\hbar^2} E\psi$$

$$\Rightarrow \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \frac{d}{dx} \psi'(x) dx = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} (-\beta) \delta(x) \psi(x) dx - \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{2m}{\hbar^2} E \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \psi(x) dx$$

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

Indsættelse af  $\psi(0) = C$ ,  $\psi'(0^+) = -\hbar C$  og  $\psi'(0^-) = \hbar C$

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

$$\Rightarrow \hbar = \frac{m\beta}{\hbar^2} \Rightarrow E = -\frac{\hbar^2 \hbar^2}{2m} = -\frac{m\beta^2}{2\hbar^2}$$

Kun en bundet tilstand i  $\delta$ -brønnen: Fra s. 56. har vi

$$\tan(\xi \cdot k_0 l) = \begin{cases} \sqrt{1-\xi^2} / \xi & (\text{Symm}) \\ -\xi / \sqrt{1-\xi^2} & (\text{Antisymm}) \end{cases}$$

før bundne løsninger. Her er  $\xi = \sqrt{E/V_0} < 1$  og

$$k_0 l = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \sqrt{V_0} l = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \frac{V_0 \cdot 2l}{\sqrt{V_0} \cdot 2} = \underbrace{\frac{\sqrt{2m} \beta}{2\hbar}}_{\text{endelig}} \cdot \frac{1}{\sqrt{V_0}} \xrightarrow{V_0 \rightarrow \infty} 0,$$

så at 1. asymptote til  $\tan(\xi \cdot k_0 l)$  ligger ved  $\xi \rightarrow \infty$ , og dermed bare en symmetrisk bundet tilstand!

(Uanset "styrke"  $\beta$  på potentialet.)

Spredning på  $\delta$ -potensialet er enkelt og litt pussig: (78)

$$x < 0: \psi = e^{ikx} + r e^{-ikx} \quad (\text{inn fra venstre; } E = \hbar^2 k^2 / 2m)$$

$$\psi' = ik(e^{ikx} - r e^{-ikx})$$

$$x > 0: \psi = t e^{ikx}$$

$$\psi' = ikt e^{ikx}$$

$$\psi \text{ kont. i } x=0 \Rightarrow 1+r=t$$

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

$$\Rightarrow ikt - ik(1-r) = -\frac{2m\beta}{\hbar^2} t$$

$$\overset{r=t-1}{\Rightarrow} ikt - ik(2-t) = -\frac{2m\beta}{\hbar^2} t$$

$$\Rightarrow 2ikt + \frac{2m\beta}{\hbar^2} t = 2ik$$

$$\Rightarrow t = (1 + m\beta / ik\hbar^2)^{-1}$$

$$\Rightarrow T = |t|^2 = (1 + (m\beta / k\hbar^2)^2)^{-1}$$

som med  $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ , dvs  $k^2 = 2mE / \hbar^2$ , gir

$$\underline{T(E) = (1 + m\beta^2 / 2E\hbar^2)^{-1}} \quad ; \quad \underline{R(E) = (1 + 2E\hbar^2 / m\beta^2)^{-1}}$$

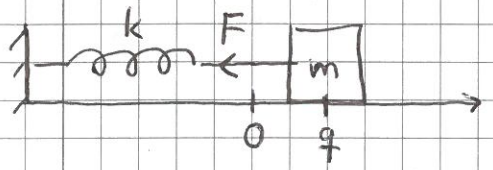
Dvs  $T$  er uavhengig av fortegnet på  $\beta$

$\Rightarrow$  samme  $T$  for brønn og barriere med gitt styrke  $\beta$ !



# Harmonisk oscillator

- [PCH 3.5; DJG ; IØ 3.4]



$F(q) = -kq, \quad V(q) = \frac{1}{2}kq^2 = \frac{1}{2}m\omega^2 q^2$   
 $q(t) = A \cos(\omega t + \varphi)$  (klassisk)  
 $\omega = \sqrt{k/m} ; E(= V_{max}) = \frac{1}{2}m\omega^2 A^2$

QM:  $\Phi(q,t) = \Psi(q) e^{-iEt/\hbar}$

TUSL:  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial q^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 q^2 \Psi = E\Psi \quad / \cdot (-1)$

$\Rightarrow \frac{\partial^2 \Psi}{\partial (\sqrt{2m} q / \hbar)^2} + \left( E - \left( \frac{\sqrt{2m} q}{\hbar} \right)^2 \cdot \frac{\hbar^2 \omega^2}{4} \right) \Psi = 0 \quad / \cdot \left\{ \frac{\hbar^2 \omega^2}{4} \right\}^2$

$\Rightarrow \frac{\partial^2 \Psi}{\partial (\sqrt{m\omega/\hbar} q)^2} + \left( \frac{E}{\hbar\omega/2} - \frac{q^2 m\omega}{\hbar} \right) \Psi = 0$

$x \equiv q \sqrt{m\omega/\hbar}$   
 $\Rightarrow$   
 $\varepsilon \equiv E / (\hbar\omega/2)$

$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + (\varepsilon - x^2) \Psi = 0$

ID QM  
 Ham Osc på  
 dim. løs form

Siden  $(e^{-x^2/2})'' = (-x e^{-x^2/2})' = -e^{-x^2/2} + x^2 e^{-x^2/2}$ ,

ser vi at  $\Psi_0(x) = C_0 e^{-x^2/2}$  er løsning ;

$C_0 (x^2 - 1) e^{-x^2/2} + C_0 (\varepsilon - x^2) e^{-x^2/2} = 0,$

dersom  $\varepsilon_0 = 1$ , dvs  $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$ . Her er  $\Psi_0$  symmetrisk  
 og uten nullpunkter, så dette må være grundtilstanden!

(Normering:  $C_0^2 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = 1 \Rightarrow C_0 = \pi^{-1/4}$ )  
 Men!!  $\tilde{C}_0 \int_{-\infty}^{\infty} e^{-m\omega q^2/\hbar} dq = 1 \Rightarrow \tilde{C}_0 = (m\omega/\pi\hbar)^{1/4}$

Dermed svært fristende å satse på at

$$\psi_1(x) = C_1 x e^{-x^2/2}$$

også er løsning:

$$\begin{aligned}
(\psi_1)'' &= (C_1 e^{-x^2/2} - C_1 x^2 e^{-x^2/2})' \\
&= -C_1 x e^{-x^2/2} - 2C_1 x e^{-x^2/2} + C_1 x^3 e^{-x^2/2}
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow C_1(x^3 - 3x)e^{-x^2/2} + (\epsilon_1 x - x^3)C_1 e^{-x^2/2} = 0$$

$\Rightarrow$  Løsning! Med  $\epsilon_1 = 3$ , dvs  $E_1 = \frac{3}{2} \hbar \omega$ .

Åpentbart 1. eksiterte tilstand: Antisymmetrisk, med ett nullpunkt!

Dermed ca like fristende å prøve

$$\psi(x) = v(x) e^{-x^2/2}$$

som generell løsning, med "enkel funksjon"  $v(x)$ , f.eks. polynom (potensrekke)

$$v(x) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k$$

Når er

$$\begin{aligned}
\psi'' &= (v e^{-x^2/2})'' = (v' e^{-x^2/2} - x v e^{-x^2/2})' \\
&= (v'' - 2xv' - v + x^2 v) e^{-x^2/2}
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow (v'' - 2xv' - v + x^2 v + \epsilon v - x^2 v) e^{-x^2/2} = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{v'' - 2xv' + (\epsilon - 1)v = 0} \quad \text{Diff.-lign. for } v(x)$$



Innsøtting av  $v = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k$ ,  $v' = \sum_{k=1}^{\infty} a_k k x^{k-1} = \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1} (k+1) x^k$  (81)

og  $v'' = \sum_{k=2}^{\infty} a_k k(k-1) x^{k-2} = \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+2} (k+2)(k+1) x^k$  gir nå

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

Må da være null for alle  $k$

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

Dvs: Hvis  $a_0$  og  $a_1$  er kjent (via normering av  $\Psi_0$  og  $\Psi_1$ ),  
gir dette  $a_2, a_4, a_6, \dots$  fra  $a_0$  og  $a_3, a_5, \dots$  fra  $a_1$

For store  $k$  vil  $a_{k+2}/a_k \approx 2/k$ . Men da er

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

$$\text{med } a_{k+2}/a_k = \frac{(k/2)!}{[(k+2)/2]!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot k/2}{1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot (k/2) \cdot (k/2 + 1)} \approx \frac{2}{k}$$

Men: Da er  $\Psi(x) = v(x) \exp(-x^2/2) \sim \exp(+x^2/2) \xrightarrow{|x| \rightarrow \infty} \infty$ ,  
som er ufysisk!

$\Rightarrow$  Rekken for  $a_k$  må (vegge) bryte av!

$\Rightarrow \varepsilon$  må være et odde heiltall

Hvis  $\varepsilon = 1, 5, 9, 13, \dots$ : Da er  $\forall$   $a_2, a_4, a_6, a_8, \dots = 0$   
Må nå ha  $a_1 = 0$  ( $= a_3 = a_5 = \dots$ )

Hvis  $\varepsilon = 3, 7, 11, \dots$ : Da er  $\forall$   $a_3 = 0, a_5 = 0, a_7 = 0, \dots$   
Må nå ha  $a_0 = 0$  ( $= a_2 = a_4 = \dots$ )

Antsett:  $E_n = \frac{1}{2} \hbar \omega \varepsilon = \frac{1}{2} \hbar \omega (2n+1) = (n+\frac{1}{2}) \hbar \omega$ ;  $n=0,1,2,\dots$  (82)

$n=0,2,4,\dots$ : Symmetrisk  $\Psi_n(x) = U_n(x) e^{-x^2/2}$

$n=1,3,5,\dots$ : Antisymmetrisk  $\Psi_n(x) = U_n(x) e^{-x^2/2}$

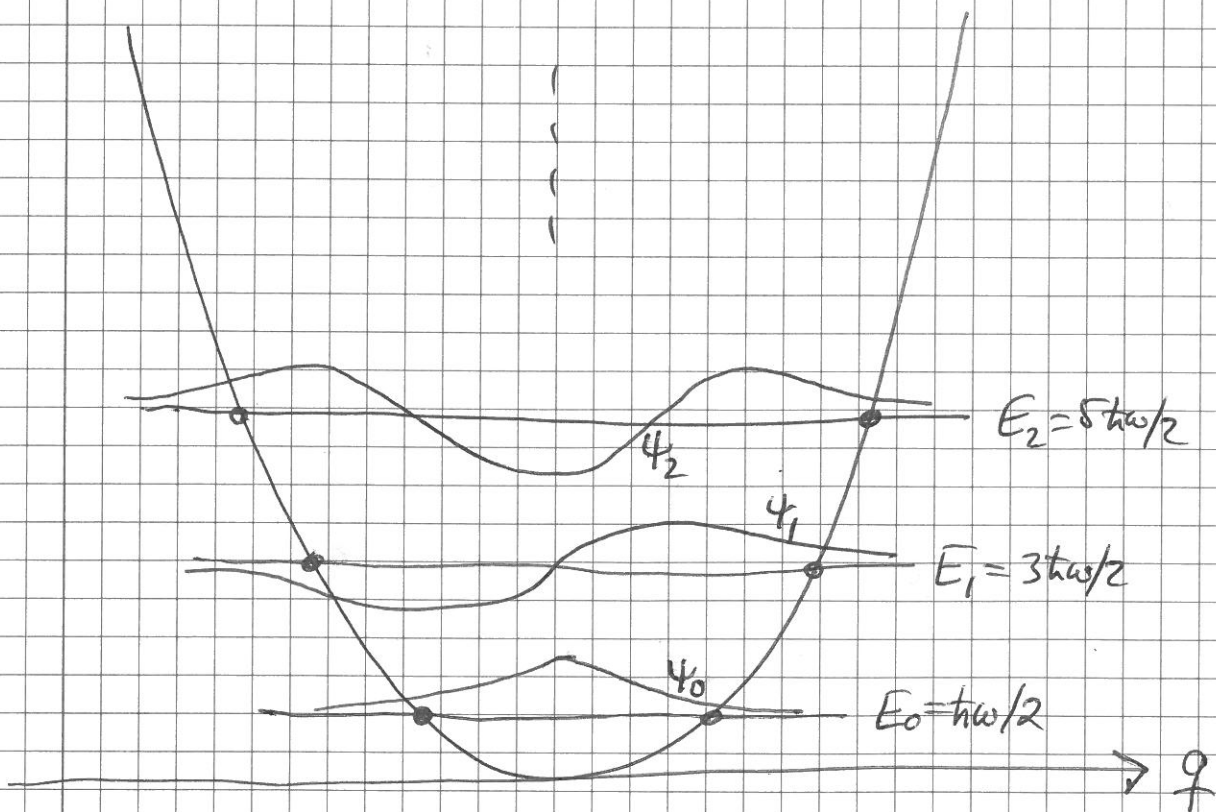
Normerte egenfunksjoner er (med  $q = \text{posisjon}$ )

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

Hermite-polynomer:

$H_0(x) = 1$ ,  $H_1(x) = 2x$ ,  $H_2(x) = 4x^2 - 2$ ,

$H_3(x) = 8x^3 - 12x$ ,  $\dots$



• Klassiske vendepunkter ( $E=V$ ;  $K=0$ )



# QM vs klassisk harmonisk oscillator

[PCH 3.5.5; DFG 2.3,2; IØ 3.4.d]

$dP = \rho(q) dq$  = sannsynligheten for å finne partikkelen (oscillatoren) mellom  $q$  og  $q+dq$

QM:  $\rho_n(q) = |\Psi_n(q)|^2$  = sannsynlighet for partikkel med energi  $E_n = (n+1/2) \hbar \omega$

Klassisk:

$$dP = \rho(q) dq = \frac{\text{Tid på } (q, q+dq)}{\text{Svingetid}} = \frac{dt}{T}$$

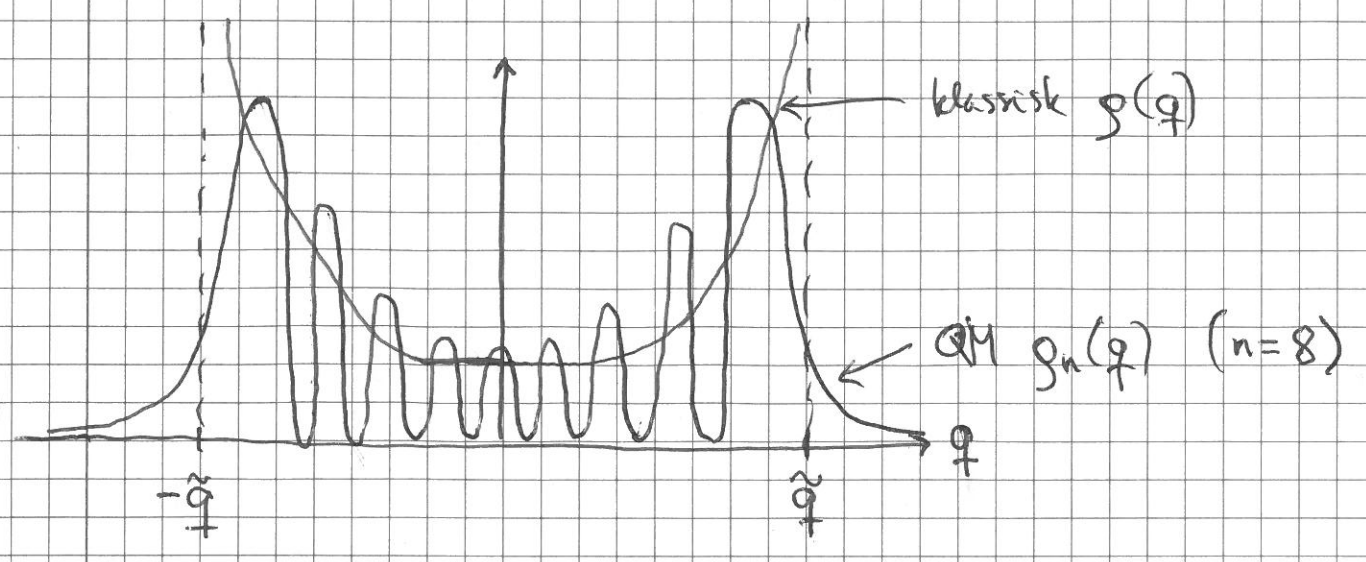
der  $T = 2\pi/\omega$  og  $dt = 2 \cdot dq/v(q)$  (2 pga fram og tilbake)

$$\begin{aligned} \text{Fart: } v(q) &= \sqrt{2K/m} = \sqrt{2(E-V)/m} \\ &= \sqrt{2(E - \frac{1}{2}m\omega^2 q^2)/m} = \sqrt{\frac{2E}{m} - \omega^2 q^2} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \rho(q) = \frac{2/v(q)}{2\pi/\omega} = \frac{1}{\pi \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2} - q^2}} ; \quad -\tilde{q} < q < \tilde{q}$$

Klassiske vendepunkter:

$$E = V(\tilde{q}) = \frac{1}{2}m\omega^2 \tilde{q}^2 \Rightarrow \tilde{q} = \sqrt{2E/m\omega^2}$$



Klassisk partikkel svinger fram og tilbake:

$$q(t) = \tilde{q} \cos \omega t$$

QM energieigenstand  $\Psi_n(q,t)$  er stasjoner ( $|\Psi_n|^2$  uavh. av t)

⇒ Må lage bølgepakke for å beskrive partikkel som svinger:

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

Ex:  $\Psi(q,0) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} e^{-m\omega(q-q_0)^2/2\hbar}$  ("gauss-form")

Koeffisientene  $\{c_n\}$  bestemmes slik:

- ( $\langle q \rangle(0) = q_0$ )
- ( $\langle p \rangle(0) = 0$ )
- (Ør 2, oppg 7)

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

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_j^*(q) \Psi(q,0) dq = \sum_n c_n \int_{-\infty}^{\infty} \Psi_j^*(q) \Psi_n(q) dq$$

$$= \sum_n c_n \delta_{jn} = c_j$$

⇒ ... ⇒

$$|\Psi(q,t)|^2 = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} e^{-m\omega(q - q_0 \cos \omega t)^2/\hbar}$$

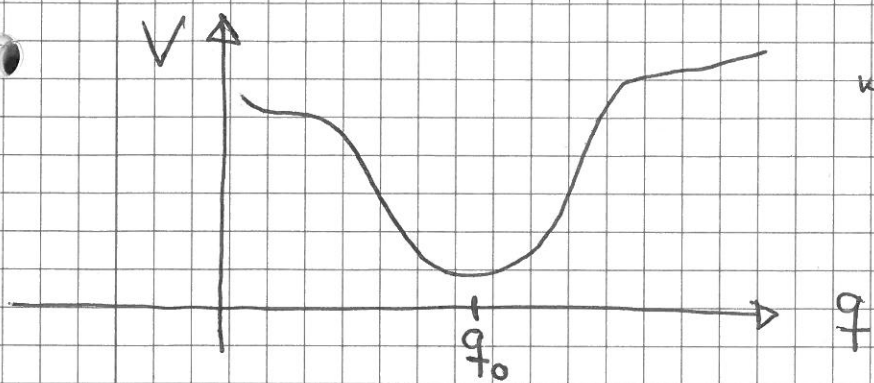
dvs gaussformet pakke med  $\langle q \rangle(t) = q_0 \cos \omega t$ ,

dvs som klassisk partikkel (osillator), med

startposisjon  $q_0$  og startfart null.

[og med  $\langle p \rangle(t) \sim \sin \omega t$ , som klassisk  $p(t)$ ]

# Relevans av harmonisk oscillator: [IO 3.4.e]



"Villkärleg" potential  $V(q)$  med stabil läge vid  $q=q_0$

När  $q=q_0$ :  $V(q) = V(q_0) + (q-q_0) \underbrace{V'(q_0)}_{=0} + \frac{1}{2} (q-q_0)^2 V''(q_0) \dots$   
 $= V(q_0) + \frac{1}{2} k (q-q_0)^2 \dots$  ( $k = V''(q_0)$ )

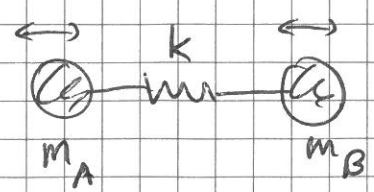
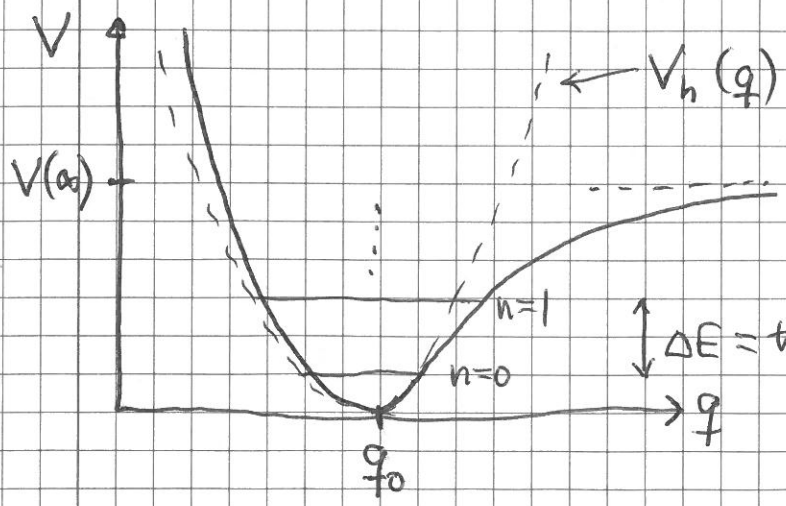
$\Rightarrow V(q) \approx V_h(q) = V(q_0) + \frac{1}{2} k (q-q_0)^2$

med (tilnärmeda) energinivåer

$E_n \approx E_n^h = V(q_0) + (n+1/2) \hbar \omega$ ;  $n=0,1,2,\dots$

med  $\omega = \sqrt{k/m} = \sqrt{V''(q_0)/m}$

Eks: Vibrasjoner i 2-atomig molekyl



$\Delta E = \hbar \omega \sim \frac{1}{10} \text{ eV (eller mer)}$

$\Rightarrow$  Molekylet i grunntilstanden hvis  $k_B T \ll \hbar \omega$ ;

med  $\hbar \omega / k_B \sim 10^3 \text{ K}$  (eller mer)

Dissosiasjonsenergi:  $(AB \rightarrow A + B)$

$D_0 = V(\infty) - E_0$



# QM i 3D (og 2D)

86

[PCH 5; DFG 4; IØ 5]

## Harmonisk oscillator

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{1}{2} m (\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2)$$

$$\text{med } \nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$$

$$\text{dvs } \hat{H} = \hat{H}^{(x)} + \hat{H}^{(y)} + \hat{H}^{(z)} \quad (\text{der } \hat{H}^{(x)}, \hat{H}^{(y)}, \hat{H}^{(z)} \text{ kommu- terer})$$

og TVSL,  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ , har produktløsninger

$$\Psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \Psi_{n_x}(x) \Psi_{n_y}(y) \Psi_{n_z}(z)$$

som innsatt i  $\Psi_{n_x n_y n_z}^{-1} \hat{H} \Psi_{n_x n_y n_z} = E$  gir

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\Psi_{n_x}''}{\Psi_{n_x}} + \frac{1}{2} m \omega_x^2 x^2 \right] + [x \rightarrow y] + [x \rightarrow z] = E$$

$\Rightarrow$  alle [...] må være konstanter, hvor  $E_x, E_y$  og  $E_z$ ,

og vi vet, fra 1D harm. osc., at

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

$$n_x = 0, 1, 2, \dots$$

$$n_y = 0, 1, 2, \dots$$

$$n_z = 0, 1, 2, \dots$$

$$\Rightarrow E = E_x + E_y + E_z = E_{n_x n_y n_z} \quad (\text{som alle generelt er forskjellige})$$

Tre uavh. harm. osc. generaliseres dermed lett til

vilkårlig mange!

Eks: Gittervibrasjoner i krystaller. ("Fononer")

E.M. strålingsfelt (Fotoner)

Isotrop oscillator:  $\omega_x = \omega_y = \omega_z = \omega$

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

det kulesymmetrisk potensial, med  $\vec{F} = -\nabla V(r) = -m\omega^2 r \hat{r}$   
("sentralkraft";  $\vec{F} \sim \hat{r}$ )

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

Degenerasjon: Flere enn en tilstand med lik energi

$E_0 = \frac{3}{2}\hbar\omega$ ;  $\Psi_{000}(x,y,z) = \Psi_0(x)\Psi_0(y)\Psi_0(z) \sim e^{-m\omega r^2/2\hbar}$   
(ikke degenerert) ( $g_0 = 1$ )

$E_1 = \frac{5}{2}\hbar\omega$ ;  $\Psi_{100} \sim x \exp(-m\omega r^2/2\hbar)$   
 $\Psi_{010} \sim y \exp(-m\omega r^2/2\hbar)$   
 $\Psi_{001} \sim z \exp(-m\omega r^2/2\hbar)$  } degenerasjonsgrad  $g_1 = 3$

$E_N = \frac{2N+3}{2}\hbar\omega$ ;  $\Psi_{N00}, \Psi_{0N0}, \Psi_{00N}, \Psi_{N-1,1,0}, \dots \Rightarrow g_N = ?$

$n_x = 0, 1, \dots, N \Rightarrow n_y = 0 \dots N, 0 \dots N-1, \dots, 0 = \underbrace{0 \dots N - n_x}_{1+N-n_x \text{ mulige}}$

(og med fastlagt  $n_x$  og  $n_y$  er også  $n_z = N - n_x - n_y$  fastlagt)

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

Dvs: Symmetri  $\Rightarrow$  Degenerasjon ( $i D > 1$ )

Mer lærdom:

- Med isotropt potensial,  $V(\vec{r}) = V(r)$ , kan det umulig være noe "spesielt" med gitte retninger i rommet.

⇒ linearkombinasjoner av  $\Psi_{100}$ ,  $\Psi_{010}$  og/eller  $\Psi_{001}$  er like gode egenfunksjoner for tilstand med energi  $E_1 = 5\hbar^2 a / 2$ .

Ekst: Rotasjon av koordsystemet en vinkel  $\alpha$  om  $z$ -aksen gir nye akser  $(x', y', z')$  med sammenhengen

$$x' = x \cos \alpha + y \sin \alpha$$

$$y' = -x \sin \alpha + y \cos \alpha$$

$$z' = z$$

$$\begin{aligned} \text{iii) } (100)' &\sim x' e^{-m\omega r^2/2\hbar} &\Rightarrow (100^z)' &= (100) \cos \alpha + (010) \sin \alpha \\ (010)' &\sim y' \text{ — " —} &\Rightarrow (010)' &= -(100) \sin \alpha + (010) \cos \alpha \\ (001)' &\sim z' \text{ — " —} &\Rightarrow (001)' &= (001) \end{aligned}$$

(der  $(100) = \Psi_{100}$  etc)

"Skifte av basis", fra  $(100), (010), (001)$   
til  $(100)', (010)', (001)'$



# Partikkel i boks [PCH 5.2]

(89)

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & ; 0 < x < L_x, 0 < y < L_y, 0 < z < L_z \\ \infty & ; \text{ellers} \end{cases}$$

⇒ TVSL separerer (som for harm. osc.), og gir

$$\Psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) \sim \sin \frac{n_x \pi x}{L_x} \cdot \sin \frac{n_y \pi y}{L_y} \cdot \sin \frac{n_z \pi z}{L_z}$$

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

$$n_j = 1, 2, 3, \dots \quad (j = x, y, z) \quad (\text{Degenerasjon: } g_1=1; g_2=3; \dots)$$

innbyrdes

Relevans: Ideelle gasser, dvs partikler uten vekselvirking.

F.eks. elektroner i krystaller; en "første tilnærming".

(De vekselvirker jo...)

Elektroner er såkalte fermioner, som oppfyller Pauliprinsippet:

Kun 1 (eller ingen!) fermion i en gitt tilstand!  
(enpartikkeltilstand!)

makroskopisk krystall har store  $L_x, L_y, L_z$ ,

og dermed enpartikkeltilstander  $\Psi_{n_x n_y n_z}$  med svært liten energiforskjell.

⇒ Tilnærmet kontinuerlig spektrum.

Hvor mange tilstander har vi nå mellom  $E$  og  $E + \Delta E$ ?

# Tilstandstetthet [PCH 5.2.2]

("Density of states")

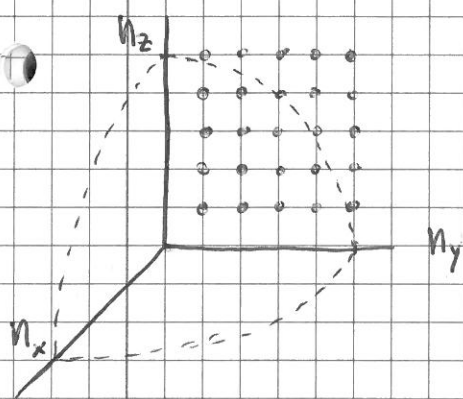
90

Anta (for enkelhets skyld; ikke nødvendig) kubisk boks

$$\Rightarrow E_{n_x n_y n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) ; n_j \geq 1 \quad (j=x,y,z)$$

1 tilstand pr kombinasjon  $(n_x, n_y, n_z)$

$\Rightarrow$  1 tilstand pr volumenhet i rom med akser  $n_x, n_y, n_z$



$\Rightarrow$  antall tilstander med energi mindre enn  $E_{n_x n_y n_z} \approx$  volum av  $1/8$  av kule med radius

$$\sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = \sqrt{\frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} E_{n_x n_y n_z}}$$

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

= # tilst. mellom 0 og E

# tilst. mellom E og E + dE :

$$N_3(E + dE) - N_3(E) = dN_3$$

$\Rightarrow$  Tilstandstettheden, dvs # tilst. pr energienhet, blir

$$g_3(E) = \frac{dN_3}{dE}$$

$$= \frac{\pi}{4} \left(\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2}\right)^{3/2} V E^{1/2} \quad (V=L^3)$$

$$2D: N_2(E) = \frac{1}{4} \cdot \pi \cdot \left(\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2}\right)^{2/2} \cdot L^2 \cdot E^{2/2} \Rightarrow g_2(E) = \frac{dN_2}{dE} = \frac{m}{2\pi \hbar^2} A \quad (A=L^2)$$

$$1D: N_1(E) = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2}\right)^{1/2} \cdot L \cdot E^{1/2} \Rightarrow g_1(E) = \frac{dN_1}{dE} = \frac{1}{4} \left(\frac{2m}{\pi^2 \hbar^2}\right)^{1/2} \cdot L \cdot E^{-1/2}$$

# QM i 2D med rotasjonssymm. $V(r)$ [PCH 5.3]

- myk overgang til 3D
- eksperimentelt mulig: Hvis  $L_z$  er så liten at  $\frac{\pi^2 \hbar^2}{2m L_z^2} \gg k_B T$ , er alle partikkene i tilstander med  $n_z = 1$ , og "z-frihetsgraden" er "frosset ut", dvs systemet er essensielt 2-dimensjonalt

$(x, y) \rightarrow$  polarkoord.  $(r, \varphi)$

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

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

[F.eks. med kjernerregel:  $\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \frac{x}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{y/x^2}{1+(y/x)^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} =$

$= \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi}; \quad \frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \varphi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \varphi} = \dots = \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi}$

$\Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x^2} = (\cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi})(\cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi}) = \dots$   
 $\frac{\partial^2}{\partial y^2} = (\sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi})^2 = \dots$   
 $\Rightarrow \nabla^2 = \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$

$\Rightarrow$  TUSL for partikkel med masse  $\mu$ :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \Psi(r, \varphi) + V(r) \Psi(r, \varphi) = E \Psi(r, \varphi)$$

Setter inn  $\Psi(r, \varphi) = R(r) \Phi(\varphi)$  og ganger med  $-\frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{1}{\Psi}$ :

$$r^2 \left\{ \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] R \right\} = - \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2}$$

kun avhengig av  $r$  kun avh. av  $\varphi$

$\Rightarrow$  Begge sider av likhetsbrevet må være lik en konstant, selvslik  $m^2$



$$\Rightarrow \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} + m^2 \Phi = 0$$

[Ligningen for  $R(r)$  er  
vanskeligere, og a.k.h. av  
formen p.  $V(r)$ ]

(92)

$$\Rightarrow \Phi(\varphi) \sim e^{im\varphi}$$

$$\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi) \Rightarrow e^{im \cdot 2\pi} = 1 \Rightarrow \text{helkkelig } m$$

$$\Rightarrow \Psi(r, \varphi) = R(r) e^{im\varphi}; \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

Dreieimpuls i 2D:

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} = (x \hat{x} + y \hat{y}) \times (p_x \hat{x} + p_y \hat{y}) \\ &= (x p_y - y p_x) \hat{z} = L_z \hat{z} \quad (= \text{klassisk dreieimpuls i 2D}) \end{aligned}$$

$$\text{QM: } p_y \rightarrow \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_x \rightarrow \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$$

$$L_z \rightarrow \hat{L}_z = x \hat{p}_y - y \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \left( x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Polarkoordinat:

$$\begin{aligned} x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} &= r \cos \varphi \left( \sin \varphi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) \\ &\quad - r \sin \varphi \left( \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \varphi}{r} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) = \frac{\partial}{\partial \varphi} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi}$$

$$\text{Vi ser at } \hat{L}_z \Psi(r, \varphi) = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} R(r) e^{im\varphi} = m\hbar \Psi(r, \varphi)$$

$\Rightarrow \Psi(r, \varphi) = R(r) e^{im\varphi}$  er eigenfunksjoner for  $\hat{L}_z$   
med eigenverdier  $m\hbar$

$\Rightarrow$  Partikler i 2D rot. symm. pot.  $V(r)$  har kvantisert  
dreieimpuls:

$$L_z = 0, \pm \hbar, \pm 2\hbar, \dots$$

Dreieckspuls in 3D [PCH 5.4; DJG ; IØ 5.2]

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

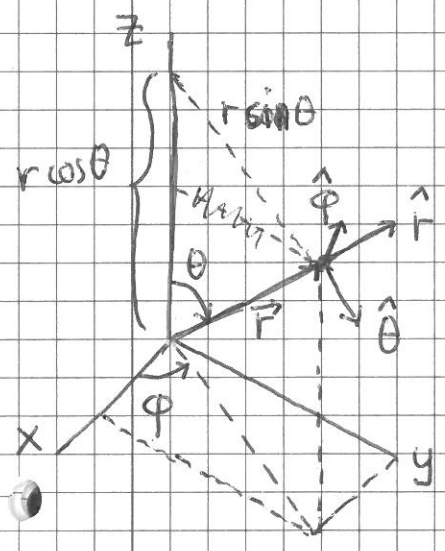
$\vec{r} = r \hat{r}$

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

$[df = \nabla f \cdot d\vec{s} ; d\vec{s} = \hat{r} dr + \hat{\theta} r d\theta + \hat{\varphi} r \sin \theta d\varphi$

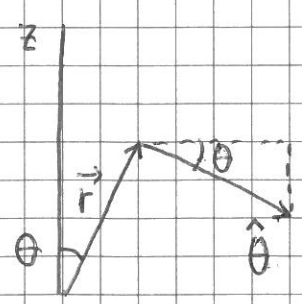
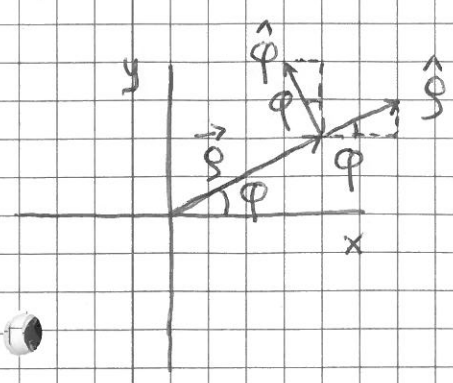
Här dessuten, när  $f=f(r, \theta, \varphi)$ , at  $df = \frac{\partial f}{\partial r} dr + \frac{\partial f}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial f}{\partial \varphi} d\varphi$

Sammenligning gir  $(\nabla f)_r = \frac{\partial f}{\partial r}, (\nabla f)_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta}, (\nabla f)_\varphi = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial f}{\partial \varphi}$



$\hat{r} \times \hat{r} = 0$   
 $\hat{r} \times \hat{\theta} = \hat{\varphi}$   
 $\hat{r} \times \hat{\varphi} = -\hat{\theta}$

$\Rightarrow \hat{L} = \frac{\hbar}{i} \left( \hat{\varphi} \frac{\partial}{\partial \theta} - \hat{\theta} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right)$



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

$$\Rightarrow \hat{L} = \frac{\hbar}{i} \left\{ -\hat{x} \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \hat{y} \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} + \hat{z} \frac{\partial}{\partial\varphi} - \hat{x} \cos\varphi \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} - \hat{y} \sin\varphi \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right\}$$

$$\Rightarrow L_x = \frac{\hbar}{i} \left\{ -\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cos\varphi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right\}$$

$$L_y = \frac{\hbar}{i} \left\{ \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\varphi \cot\theta \frac{\partial}{\partial\varphi} \right\}$$

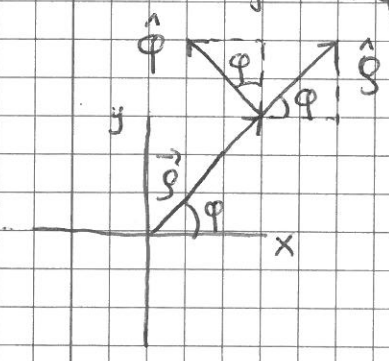
$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial\varphi}$$

Vi trenger også  $\hat{L}^2 = \hat{L} \cdot \hat{L}$ , som kan regnes ut på (minst) et par måter:

$$(1) \hat{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$$

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

Med (2) trengs  $\frac{\partial\hat{\phi}}{\partial\varphi}$ ,  $\frac{\partial\hat{\phi}}{\partial\theta}$ ,  $\frac{\partial\hat{\theta}}{\partial\varphi}$  og  $\frac{\partial\hat{\theta}}{\partial\theta}$ :



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

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

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

$$\hat{\theta} = -\hat{z} \sin\theta + \hat{\phi} \cos\theta$$

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

$$\hat{\phi} = \hat{\theta} \cos\theta + \hat{r} \sin\theta$$

$$\Rightarrow \frac{\partial\hat{\phi}}{\partial\varphi} = -\hat{x} \cos\varphi - \hat{y} \sin\varphi = -\hat{\theta} = -\hat{\theta} \cos\theta + \hat{r} \sin\theta$$

$$\frac{\partial\hat{\phi}}{\partial\theta} = 0; \quad \frac{\partial\hat{\theta}}{\partial\varphi} = -\hat{x} \sin\varphi \cos\theta + \hat{y} \cos\varphi \cos\theta = \hat{\phi} \cos\theta$$

$$\text{og } \frac{\partial\hat{\theta}}{\partial\theta} = -\hat{z} \cos\theta - \hat{\phi} \sin\theta = -\hat{r} \cos^2\theta + \hat{\theta} \sin^2\theta \cos\theta - \hat{\theta} \sin\theta \cos\theta - \hat{r} \sin^2\theta$$



Tror likevel (i) er enklast!

$$\hat{L}_x \hat{L}_x = -\hbar^2 \left( -\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cos\varphi \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \left( -\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cos\varphi \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$$

$$= -\hbar^2 \left( \sin^2\varphi \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \sin\varphi \cos\varphi \left( -\frac{\sin\theta}{\sin\theta} - \frac{\cos^2\theta}{\sin^2\theta} \right) \frac{\partial}{\partial\varphi} + \sin\varphi \cos\varphi \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi} \right.$$

$$\left. + \cos^2\varphi \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} + \cos\varphi \sin\varphi \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi\partial\theta} - \cos\varphi \sin\varphi \frac{\cos^2\theta}{\sin^2\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} + \cos^2\varphi \frac{\cos^2\theta}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)$$

$$\hat{L}_y \hat{L}_y = -\hbar^2 \left( \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\varphi \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \left( \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\varphi \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} \right)$$

$$= -\hbar^2 \left( \cos^2\varphi \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} - \cos\varphi \sin\varphi \left( -\frac{\sin\theta}{\sin\theta} - \frac{\cos^2\theta}{\sin^2\theta} \right) \frac{\partial}{\partial\varphi} - \cos\varphi \sin\varphi \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\varphi} \right.$$

$$\left. + \sin^2\varphi \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} - \sin\varphi \cos\varphi \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi\partial\theta} + \sin\varphi \cos\varphi \frac{\cos^2\theta}{\sin^2\theta} \frac{\partial}{\partial\varphi} + \sin^2\varphi \frac{\cos^2\theta}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)$$

$$\hat{L}_z \hat{L}_z = -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

$$\Rightarrow \hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right\}$$

$$= -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right\}$$

I  $\hat{H}$  inngår  $\nabla^2$ , som i kulekoordin. er (uten bevis!)

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right)$$

$$= -\hat{L}^2 / \hbar^2$$

$\Rightarrow$  Vi kan skrive: ( $\mu$ =massen)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu a} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2} + V(r) = \hat{K}_r + \hat{K}_L + V(r)$$

som kan vise seg nyttig! (Vi antar her kulesymm. pot.  $V(r)$ )

Frå s. 42:  $\Delta A \cdot \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle i [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|$

• Dvs: Kan ha skarpe verdier for A og B samtidig,

$$\Delta A = \Delta B = 0,$$

(kun) dersom  $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0.$

Hvis  $\Delta A = \Delta B = 0$ , sier vi at A og B er kompatible.

Da må systemet (partikkelen) befinne seg i en tilstand  $\phi$  som er egentilstand til både  $\hat{A}$  og  $\hat{B}$ :

•  $\hat{A}\phi = A\phi, \hat{B}\phi = B\phi$ ;  $\phi =$  simultan egenfunksjon til  $\hat{A}$  og  $\hat{B}$

[Se også PCH 4.1; DFG ; IØ 4.1]

• Kan vi ha skarp energi E og abs.verdi av dreieimpuls,  $|\vec{L}|$ , samtidig? Dvs: Er  $[\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$ ?

Ja!

$$[\hat{H}_r, \hat{L}^2] = [\underbrace{\hat{K}_r + V(r)}_{\text{kun } r}, \underbrace{\hat{L}^2}_{\text{kun } \theta, \varphi}] = 0$$

$$[\hat{K}_L, \hat{L}^2] = \frac{1}{2\mu r^2} [\hat{L}^2, \hat{L}^2] = 0$$

$$\Rightarrow [\hat{H}, \hat{L}^2] = 0$$

• Kan vi ha skarp  $\vec{L}$ ? Dus skarp  $L_x, L_y$  og  $L_z$  samtidig? Dus: Er  $[\hat{L}_i, \hat{L}_j] = 0$ ? ( $i, j = x, y, z$ )

Nei!

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = [y\hat{p}_z - z\hat{p}_y, z\hat{p}_x - x\hat{p}_z] = -\hbar^2 [y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}, z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}]$$

Her "overlever" kun  $y\frac{\partial}{\partial x}$  og  $-x\frac{\partial}{\partial y}$

$$\Rightarrow [\hat{L}_x, \hat{L}_y] = -\hbar^2 (y\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial y}) = -\hbar^2 (-\frac{i}{\hbar}) \hat{L}_z = i\hbar \hat{L}_z$$

Tilsvarende:  $[\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar \hat{L}_x$  og  $[\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar \hat{L}_y$

$\Rightarrow$  Bare en komponent av  $\vec{L}$  kan være skarp om gangen!

• Kan vi ha skarp  $|\vec{L}|$  og  $L_i$  ( $i = x, y, z$ ) samtidig?

Dus: Er  $[\hat{L}^2, \hat{L}_i] = 0$ ?

Ja! Ser f. eks. på  $i = x$ .

$$[\hat{L}_x^2, \hat{L}_x] = 0 \quad (\text{selvsagt})$$

$$\begin{aligned} [\hat{L}_y^2, \hat{L}_x] &= \hat{L}_y \hat{L}_y \hat{L}_x - \hat{L}_x \hat{L}_y \hat{L}_y \\ &= \hat{L}_y \hat{L}_y \hat{L}_x - \hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_y + \hat{L}_y \hat{L}_x \hat{L}_y - \hat{L}_x \hat{L}_y \hat{L}_y \\ &= \hat{L}_y [\hat{L}_y, \hat{L}_x] + [\hat{L}_y, \hat{L}_x] \hat{L}_y \\ &= \hat{L}_y (-i\hbar \hat{L}_z) + (-i\hbar \hat{L}_z) \hat{L}_y \end{aligned}$$

$$[\hat{L}_z^2, \hat{L}_x] = \dots = \hat{L}_z [\hat{L}_z, \hat{L}_x] + [\hat{L}_z, \hat{L}_x] \hat{L}_z = \hat{L}_z (i\hbar \hat{L}_y) + (i\hbar \hat{L}_y) \hat{L}_z = -[\hat{L}_y^2, \hat{L}_x]$$



$\Rightarrow [\hat{L}^2, \hat{L}_x] = 0$  og tilsvarende blir også

$[\hat{L}^2, \hat{L}_y] = 0, [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$

$\Rightarrow L = |\vec{L}|$  og en av komponentene til  $\vec{L}$  kan ha skarpe verdier samtidig!

Dermed, for kulesymm. pot.  $V(r)$ , er  $E, |\vec{L}|$  og (f.eks.)  $L_z$  kompatible fysiske størrelser som alle kan være skarpt definert samtidig.

Hvilke verdier kan  $L^2$  og  $L_z$  ha i et kulesymm. pot.  $V(r)$ ?

Svar:  $\hbar^2 l(l+1)$ ;  $l=0,1,2,\dots$  ( $L^2$ )

og  $m\hbar$ ;  $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

Dvs:  $\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$\hat{L}_z Y_{lm}(\theta, \varphi) = m\hbar Y_{lm}(\theta, \varphi)$  [Se s. 92]

Egenfunksjonene  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  kalles sferiske harmoniske.

(Evt. kulefunksjoner.)

Fra s. 92 vet vi at  $Y_{lm}$  har  $\varphi$ -afhængighed  
• gitt ved  $\exp(im\varphi)$ . Dvs:

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

Med  $\hat{L}^2$  fra s. 95:

$$\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \Theta(\theta) e^{im\varphi}$$

Her er  $\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} e^{im\varphi} = -m^2 e^{im\varphi}$ .

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \theta^2} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{\partial \Theta}{\partial \theta} = \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \cdot \frac{d\Theta}{d\theta} \right)$$

Substituer  $x = \cos \theta \Rightarrow dx = -\sin \theta d\theta$  og  $\sin \theta = \sqrt{1-x^2}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{d}{\sin \theta d\theta} \left( \sin^2 \theta \frac{d\Theta}{\sin \theta d\theta} \right) &= \left( -\frac{d}{dx} \right) \left( (1-x^2) \cdot \left( -\frac{d\Theta}{dx} \right) \right) \\ &= \frac{d}{dx} \left[ (1-x^2) \frac{d\Theta}{dx} \right] \\ &= (1-x^2) \frac{d^2 \Theta}{dx^2} - 2x \frac{d\Theta}{dx} \end{aligned}$$

Egenverdligningen,

$$\hat{L}^2 Y_{lm} = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}$$

blir nå

$$-(1-x^2) \Theta'' + 2x \Theta' + \frac{m^2}{1-x^2} \Theta = l(l+1) \Theta$$

dvs

$$(1-x^2) \Theta'' - 2x \Theta' + \left[ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] \Theta = 0$$

(med helst  $m$  og foreløpig uløst  $l$ )

Ligningen løses med rekkeutviklingsmetoden, dvs  
altså det vi gjorde for harmonisk oscilator.

Detaljene tas ikke her. (Se f.eks. PCH S.4.5 og S.4.6)

Vi går heller direkte til løsningene!

$m=0$ : Legendres diff. ligning,

$$[(1-x^2)\frac{d^2}{dx^2} - 2x\frac{d}{dx} + l(l+1)] P_l(x) = 0 ; x = \cos\theta$$

Med normeringsvilkåret  $P_l(1) = 1$  er løsningene Legendre-polynomene

$$P_0(x) = 1, P_1(x) = x, P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1), \dots$$

Rodrigues' formel,

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l$$

$m=0$  gir  $P_l(\varphi) = 1$ , slik at

$$Y_{l0} \sim P_l(\cos\theta)$$

dvs

$Y_{00} \sim 1$	,	$Y_{10} \sim \cos\theta$ ,	$Y_{20} \sim 3\cos^2\theta - 1$ ,	...
(symm.)		(antisymm.)	(symm.)	...



$m \neq 0$ : Ma ha  $\Theta_l^{-m} = \Theta_l^m$  da  $m^2$  uingär

(101)

⇒ nok å ta for seg  $m > 0$

Akseptable løsninger er assosierte Legendre-funksjoner,

$$\Theta_l^m = P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \left(\frac{d}{dx}\right)^m P_l(x)$$

med  $x = \cos \theta$ ,  $(1-x^2)^{m/2} = \sin^m \theta$

⇒  $Y_{lm} \sim P_l^m(x) e^{im\varphi}$  ;  $P_l^{-m}(x) = P_l^m(x)$

$$Y_{1\pm 1} \sim \sin \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2\pm 1} \sim \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2\pm 2} \sim \sin^2 \theta e^{\pm 2i\varphi} \quad \text{osv}$$

Terminologi:

$l$	0	1	2	3	4	5	
"bokstav"	s	p	d	f	g	h	osv alfabetisk

(sharp) (principal) (diffuse) (fundamental)

fra spektroskopi på 1800-tallet

Kulefunksjonene er ortogonale, så med riktig normering har vi

$$\int Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) d\Omega = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

$\uparrow$   
 $\sin\theta d\theta d\varphi$   
 (romvinklelement)

Danner et såkalt fullstendig sett

⇒ Vilkårlig funksjon  $f(\theta, \varphi)$  kan uttrykkes som lineærkombinasjonen

$$f(\theta, \varphi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l c_{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Symmetriegenskaper og paritet

[PCH 4.2; DJG ; IØ 4.2]

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

dvs  $\hat{P}$  "speiler" en funksjon mhp origo. (Evt: Rom-inversjon)

I 1D:  $x \rightarrow -x$

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

I 3D:  $xyz \rightarrow -x, -y, -z$  evt  $r \rightarrow r, \theta \rightarrow \pi - \theta, \varphi \rightarrow \varphi + \pi$

Funksjoner uten former for symmetri har generelt ingen bestemt sammenheng mellom  $\psi(\vec{r})$  og  $\psi(-\vec{r})$ .

Hvis  $\psi(-\vec{r}) = \psi(\vec{r}) : \hat{P}\psi(\vec{r}) = +1 \cdot \psi(\vec{r})$  (like paritet)

—||—  $\psi(-\vec{r}) = -\psi(\vec{r}) : \hat{P}\psi(\vec{r}) = -1 \cdot \psi(\vec{r})$  (odde -||-)

⇒ De to mulige egenverdiene til  $\hat{P}$  er  $p = \pm 1$ .

Egenfunksjoner til  $\hat{P}$  er alle funksjoner som oppfyller enten  $\psi(-\vec{r}) = \psi(\vec{r})$  eller  $\psi(-\vec{r}) = -\psi(\vec{r})$ , dvs funksjoner "med en bestemt paritet".

Sfæriske harmoniske og paritet

$$Y_{lm} \sim P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\phi}$$
$$\sim \sin^{|m|} \theta \cdot \left\{ \text{polynom av grad } l-|m| \text{ i } \cos \theta \right\} e^{im\phi}$$

Ved rominversjon  $(r, \theta, \phi) \rightarrow (r, \pi-\theta, \phi+\pi) :$

$$x = \cos \theta \rightarrow -\cos \theta = -x$$

$$\sin \theta \rightarrow \sin(\pi-\theta) = \sin \theta$$

$$\Rightarrow P_l^{|m|}(\cos \theta) \rightarrow (-1)^{l-|m|} P_l^{|m|}(\cos \theta)$$

$$e^{im\phi} \rightarrow e^{im\phi} e^{im\pi} = (-1)^m e^{im\phi}$$

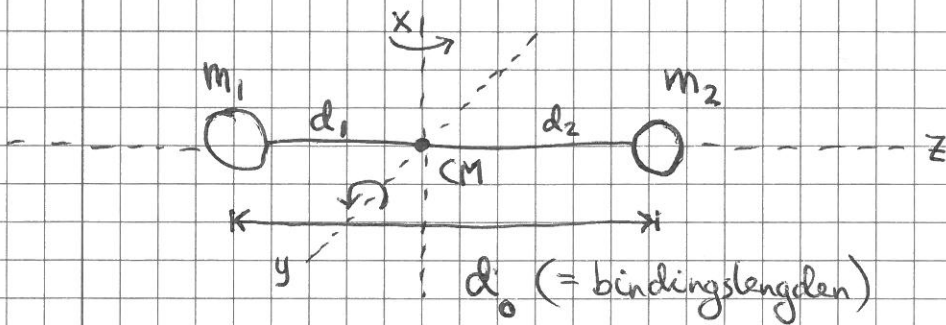
$$\Rightarrow \hat{P} Y_{lm} = (-1)^l Y_{lm}$$



# Stiv rotator

[PCH 5.5; DJG Problem 4.25; IØ 5.3]

Eks: Toatomig molekyl (der vibrasjonene neglisjeres)



$$d_1 m_1 = d_2 m_2$$

$$d_1 + d_2 = d_0$$

Klassisk rotasjonsenergi:

$$K = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \frac{1}{2} m_1 \omega^2 d_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \omega^2 d_2^2$$

$$= \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{1}{2} I \left( \frac{L}{I} \right)^2 = \frac{L^2}{2I}$$

Tregghetsmoment (whp (M)):  $I = m_1 d_1^2 + m_2 d_2^2 = I_x = I_y$  ( $I_z = 0$ )

Dreieimpuls:  $L = I \omega$  ( $\vec{L} = I \vec{\omega}$ ;  $\vec{\omega} = \sum_{xyz} \omega_j \vec{e}_j$ )

QM:

$$K \rightarrow \hat{K} \Rightarrow \hat{H} = \hat{K} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$$

Fra s. 98:  $\hat{L}^2 Y_{lm}(\theta, \varphi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \varphi)$

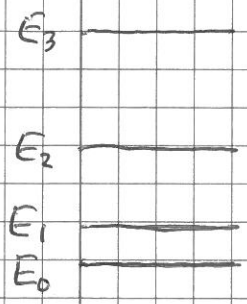
$$\Rightarrow \Psi_{lm}(\theta, \varphi) = Y_{lm}(\theta, \varphi) \left. \begin{array}{l} l = 0, 1, 2, \dots \\ m = 0, \pm 1, \dots, \pm l \end{array} \right\}$$

$$E_l = K_l = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$$

dvs degenerasjonsgrad  $g_l = 2l + 1$

$$\Delta E_l = E_l - E_{l-1} = \frac{\hbar^2}{2I} \{ l(l+1) - (l-1)l \} = \frac{\hbar^2}{I} \cdot l$$

•  $\Rightarrow E_1 - E_0 = \hbar^2/I$  etc.



• "Vanlige" molekyler ( $H_2, N_2, O_2, HCl, CO, \dots$ ):  
 $m_j$  fra 1u til  $\sim 50u$ ,  
 $d_0 \sim 1 \text{ \AA}$  til  $1.5 \text{ \AA}$

$\Rightarrow I \sim 1$  til  $100 \text{ u \AA}^2$  ( $I = \mu d_0^2$ ;  
 $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$   
= redusert masse)

•  $\Rightarrow \hbar^2/I \sim 4 \text{ meV}$  og nedover

Termisk energi ved romtemp:  $k_B T \approx 25 \text{ meV}$

$\Rightarrow$  Molekyler i toatomig gass ved 300K befinner seg i grunntilstander ~~og~~ i elektriske tilstander, mhp rotasjonsfrihetsgradene.  
(2 uavh. kvadratiske ledd i E)

Jf. vibrasjon (s. 85):  $\Delta E \sim 100 \text{ meV}$  og oppover

•  $\Rightarrow$  2-atomige molekyler ved 300K er stort sett i grunntilstander, mhp vibr. frihetsgradene (2 uavh. kvadr. ledd i E)

$\Rightarrow C_V = \frac{5}{2} k_B$  pr molekyl ved 300K, og ikke  $\frac{7}{2} k_B$ , som forventet fra det klassiske ekvipartisjonsprinsippet, uten QM!

• Overganger mellom nivå  $l$  og  $l \pm 1$  kan skje via absorpsjon eller emisjon av foton, med energi  $\hbar\omega = \Delta E_{rot.}$

## Kulesymmetrisk potensial $V(r)$

- [PGH 5.6; DTG 4.1; IØ 5.4]

Fra s. 95:  $\hat{H} = \hat{K}_r + \hat{K}_L + V(r)$

med  $\hat{K}_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right)$

$$\hat{K}_L = \frac{\hat{L}^2}{2\mu r^2}$$

•  $\Rightarrow [\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_i] = 0$  (s 96-98;  $i = x, y, z$ )

(s 96)  $\Rightarrow$  Felles egenfunksjoner for  $\hat{H}$ ,  $\hat{L}^2$  og en av komponentene  $\hat{L}_i$

og  $\hat{L}^2$ ,  $L_x$ ,  $L_y$  og  $L_z$  er bevegelseskonstanter (se s 45)

$\Rightarrow \Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$  (som i 2D, s. 91)

• Da  $\hat{L}^2 Y_{\ell m} = \hbar^2 \ell(\ell+1) Y_{\ell m}$  gir innsetning i TUSL,

ders  $\hat{H}\Psi = E\Psi$ , og divisjon med  $Y_{\ell m}$  ligningen for  $R(r)$ :

$$R'' + \frac{2}{r} R' + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right\} R = 0 \quad (\text{Radial-} \\ \text{ligningen})$$

Litt enklere ligning kan oppgis for  $u = r \cdot R$ :

$$\left. \begin{aligned} R' &= (u/r)' = u'/r - u/r^2 \\ R'' &= u''/r - 2u'/r^2 + 2u/r^3 \end{aligned} \right\} \Rightarrow R'' + \frac{2}{r} R' = u''/r$$



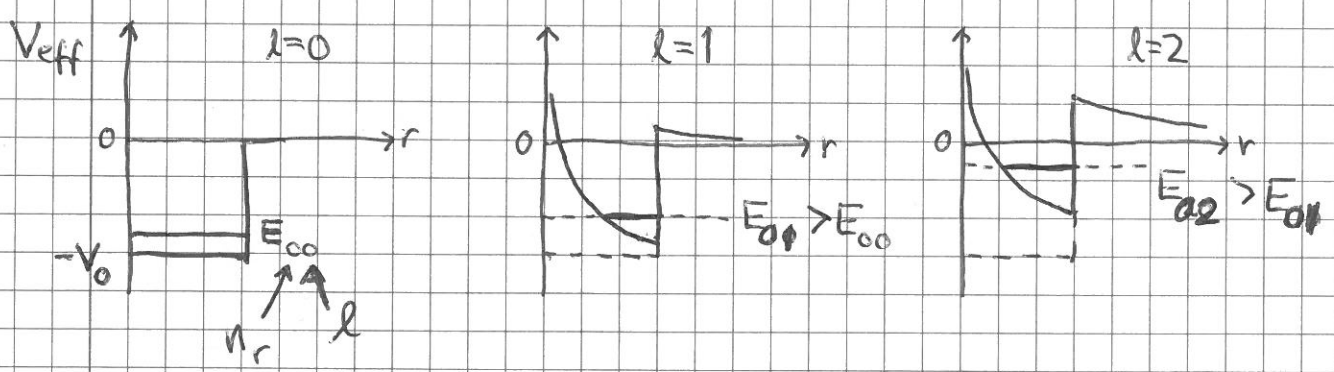
$$\Rightarrow \frac{u''}{r} + \left\{ \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V(r)] - \frac{l(l+1)}{\hbar^2} \right\} \frac{u}{r} = 0$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} u''(r) + V_{\text{eff}}^l(r) u(r) = E u(r)$$

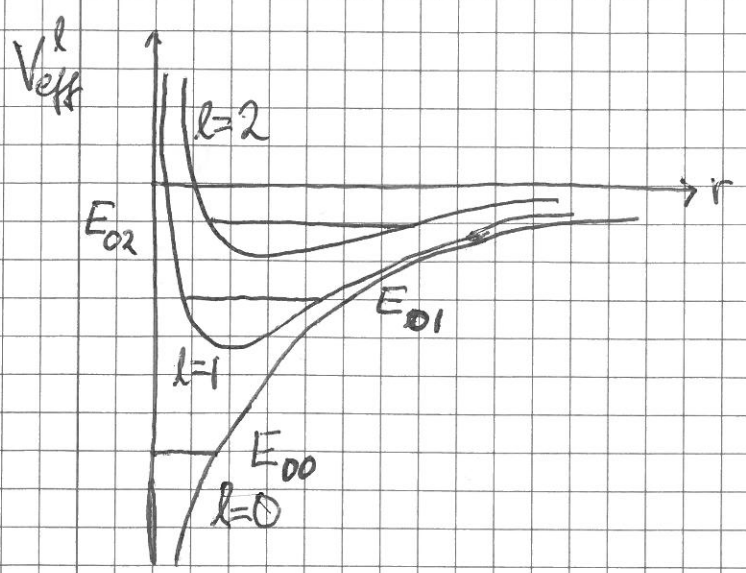
dvs som 1D problem med "effektivt potensial"

$$V_{\text{eff}}^l(r) = V(r) + \underbrace{\frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu r^2}}_{\text{centrifugal-leddet}}$$

Eks 1:  $V(r) = \begin{cases} -V_0 & ; r < a \\ 0 & ; r > a \end{cases}$  ("kulebrønn")



Eks 2:  $V(r) = -e^2/4\pi\epsilon_0 r$  (Coulombpot.; Z=1 (hydrogen))



### Generelle betraktninger:

- Sentrifugaleddet gjør  $r \geq 0$  til klassisk forbudt område, fra et "1D perspektiv"
- Må ha  $u(0) = 0$ ; hvis ikke divergerer  $R = \frac{u}{r}$  når  $r \rightarrow 0$
- Har generelt en eller flere bundne tilstander for gitt  $l$ -verdi, med økende antall nullpunkter  $n_r$  (= radielt kvantetall), og tilhørende energi  $E_{n_r, l} = E_{0l} < E_{1l} < E_{2l} < \dots$
- Kvantetallet  $m$  inngår ikke i TUSL for  $u$  og  $R$ 
  - $\Rightarrow E$  må være uavhengig av  $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$
  - $\Rightarrow$  Deg. grad  $g_l = 2l + 1$  for energiværdiet  $E_{n_r, l}$  (dis gitt  $n_r$  og  $l$ )
  - (Husk: Ikke degenerasjon i 1D  $\Rightarrow$  Kun 1 tilstand "mhp  $n_r$ ")
- ~~Ant~~ Antak at  $V \rightarrow 0$  når  $r \rightarrow \infty$ ; har da også  $V_{\text{eff}} \rightarrow 0$  når  $r \rightarrow \infty$ 
  - $\Rightarrow E < 0$  for bundne tilstander
  - For store  $r$ :  $u'' \approx (-2\mu E/\hbar^2) u \equiv \mathcal{K}^2 u$
  - $\Rightarrow u(r) \sim \exp(-\mathcal{K}r)$
  - $\mathcal{K} = \sqrt{-2\mu E/\hbar^2}$

• Anta  $V(r)$  (Typisk  $\sim 1/r$ ) mindre singular enn sentrifugalleddet nær  $r \rightarrow 0$

$\Rightarrow u'' \approx [l(l+1)/r^2]u$  nær  $r \rightarrow 0$

$\Rightarrow u(r) \sim r^{l+1}$  nær  $r \rightarrow 0$  ( $u \sim r^{-l}$  gir ikke-normérbar  $\Psi$ )

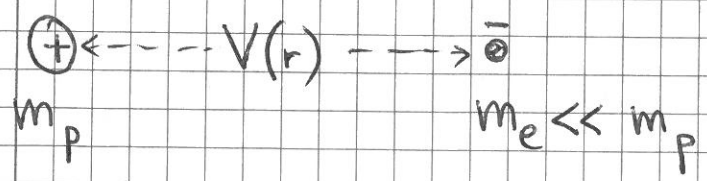
$\Rightarrow R(r) \sim r^l$  nær  $r \rightarrow 0$

Holder også for  $l=0$ :

$u_0'' = \frac{2\mu}{\hbar^2} [V(r)-E]u_0 \Rightarrow u_0 \sim r e^{-r/a} \sim r$  nær  $r \rightarrow 0$   
( $\Rightarrow R_0 \sim e^{-r/a}$ , som sett på øving ...)

### Coulombpotensialet; H-atomet

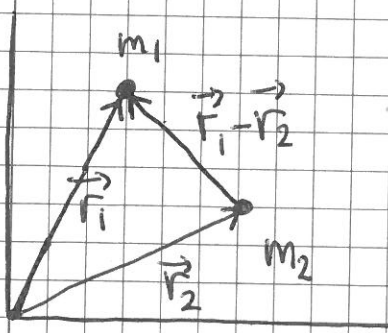
[PCH 5.7 ; DFG 4.2 ; IØ 5.5]



$\Rightarrow$  Nesten beregelig elektron omkring fast kjerne, men ikke helt!

Men: Skal se at 2-partikkelproblemet er ekvivalent med 2 stk uavh. 1-partikkelproblemer, tyngdepunkt-beregelsen (fri partikkel) og relativbevegelsen (partikkel med redusert masse i potensialet  $V(r)$ ).





$$\vec{R}_{CM} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{M} \quad ; \quad M = m_1 + m_2$$

$$\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2 \quad ; \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{M}$$

$$\Rightarrow \vec{r}_1 = \vec{R}_{CM} + \frac{m_2}{M} \vec{r}, \quad \vec{r}_2 = \vec{R}_{CM} - \frac{m_1}{M} \vec{r}$$

$$\Rightarrow K = \frac{1}{2} m_1 \dot{\vec{r}}_1^2 + \frac{1}{2} m_2 \dot{\vec{r}}_2^2 = \dots =$$

$$= \frac{1}{2} M \dot{\vec{R}}_{CM}^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{\vec{r}}^2 = \vec{P}^2 / 2M + \vec{p}^2 / 2\mu$$

$$\Rightarrow \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{CM}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r)$$

$$\Rightarrow \Psi(\vec{R}_{CM}, \vec{r}) = \Psi_{CM}(\vec{R}_{CM}) \cdot \Psi_r(\vec{r})$$

og TUSL separerer i

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{CM}^2 \Psi_{CM} = E_{CM} \Psi_{CM}$$

(dvs: CM beveger seg som fri partikkel, "uinteressant")  
(masse M)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi_r + V(r) \Psi_r = E_r \Psi_r$$

dvs: partikkel med masse  $\mu$  i potensial  $V(r)$

$$\text{Total energi: } E = E_{CM} + E_r$$

For H-atomet:  $m_p/m_e \approx 1836$

(111)

•  $\Rightarrow \mu \approx 0.9995 m_e$

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{u(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l(r) u(r) = E u(r) ; u(0) = 0$$

med  $V_{\text{eff}}^l(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$

• [Hvis kjerne med Z protoner:  $e^2 \rightarrow Ze^2$ ]

Store r:  $u(r) \sim \exp(-\kappa r)$  ;  $\kappa = \sqrt{-2\mu E/\hbar^2}$  (s. 108)

Små r:  $u(r) \sim r^{l+1}$  (s. 109)

Dividerer lign. for u med  $4E$ :

• 
$$\frac{d^2 u}{d\left\{\sqrt{-8\mu E/\hbar^2} r\right\}^2} + \left\{ -\frac{e^2}{16E\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{8E\mu r^2} - \frac{1}{4} \right\} u = 0$$

$\Rightarrow$  innfører  $\rho \equiv \sqrt{-8\mu E/\hbar^2} r$  (dimensjonsløs)

$\Rightarrow \frac{d^2 u}{d\rho^2} + \left\{ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{4} \right\} u = 0$

med  $\lambda = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \sqrt{\frac{\mu}{-2E}}$  (dim. løs)

Ser at  $\kappa r = \rho/2 \Rightarrow u \sim e^{-\rho/2}$  for store  $\rho$

⇒ vi prøver  $u(\rho) = e^{-\rho/2} \cdot v(\rho)$

⇒  $\frac{du}{d\rho} = e^{-\rho/2} (-\frac{1}{2}v + v')$

$\frac{d^2u}{d\rho^2} = e^{-\rho/2} (\frac{1}{4}v - v' + v'')$

⇒  $v'' - v' + \frac{\lambda}{\rho}v - \frac{l(l+1)}{\rho^2}v = 0$

Prøver rekkeutviklingen

$v(\rho) = c_0 \rho^{l+1} + c_1 \rho^{l+2} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} c_k \rho^{l+1+k}$

hvaetter innsetting gir rekursjonsformelen

$c_k = c_{k-1} \cdot \frac{l+k-\lambda}{k(2l+1+k)} ; k=1,2,\dots$

Hvis rekka ikke bytter av, vil  $c_k/c_{k-1} \sim 1/k$

for store k, som tilsvareer at  $v(\rho) \sim \exp(\rho)$  og  $u(\rho) \sim \exp(+\rho/2)$ , dvs den uakseptable divergente løsningen.

Avbryttskraw:  $\lambda =$  heltall minst lik  $l+1$

⇒  $\lambda = n = l+1 + n_r ; n_r = 0,1,2,\dots$



Gir energikvantiseringen:

$$\lambda = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \sqrt{\frac{\mu}{-2E}} = n = l + 1 + n_r$$

$= \alpha c$  (finsstrukturkonstanten  $\cdot$  lysfarten, se s. 12)

$$\Rightarrow E = -\mu c^2 \alpha^2 / 2n^2 = -\mu c^2 \alpha^2 / 2(l+1+n_r)^2$$

$[Z \text{ protoner} \Rightarrow \alpha \rightarrow Z\alpha]$

$$\left. \begin{array}{l} l = 0, 1, 2, \dots \\ n_r = 0, 1, 2, \dots \end{array} \right\} \Rightarrow n = 1, 2, 3, \dots$$

H-atomet:  $\mu \approx m_e$ ,  $\alpha \approx 1/137 \Rightarrow E_n \approx -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$

Merk at summen av  $l$  og  $n_r$  bestemmer  $E_n$ , ikke  $l$  og  $n_r$  hver for seg! (spesielt for  $1/r$ -potensialet)

Degenerasjon:

$$(n_r = n-1, n-2, n-3, \dots, 0)$$

$$n_r \geq 0 \Rightarrow l = n-1-n_r = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

Dis  $n$  mulige  $l$ -verdier for gitt verdi av  $n$ .

For hver  $l$ -verdi:  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

Dis  $2l+1$  mulige  $m$ -verdier for gitt verdi av  $l$

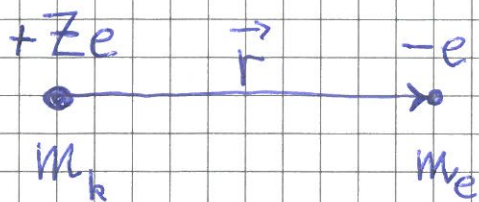
$$\Rightarrow g_n = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = 1 + 3 + 5 + \dots + (2n-1) \quad (n \text{ ledd})$$

$$= \cancel{1 + (2n-1)} \underbrace{[1 + 2n - 1]}_{2n} + \underbrace{[3 + 2n - 3]}_{2n} + \dots \quad \left(\frac{n}{2} \text{ ledd}\right)$$

$$= 2n \cdot \frac{n}{2} = \underline{\underline{n^2}} \quad [\text{Gjelder ogs\aa for } \underline{\text{odde}} \text{ } n; \text{ sjekk selv!}]$$

# Coulombpotensialet; repetisjon (++)

119



$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\mu = m_e m_k / (m_e + m_k)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(r) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r})$$

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$$

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = P_l^m(\cos\theta) \cdot e^{im\varphi}$$

$$l = 0, 1, 2, \dots; \quad m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$$

$$Y_{00} \sim 1, \quad Y_{10} \sim \cos\theta, \quad Y_{20} \sim 3\cos^2\theta - 1, \dots$$

$$Y_{1,\pm 1} \sim \sin\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,\pm 1} \sim \sin\theta \cos\theta e^{\pm i\varphi}$$

$$Y_{2,\pm 2} \sim \sin^2\theta e^{\pm 2i\varphi}$$

osv



$$R(r) = u(r)/r$$

(115)

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 u}{dr^2} + V_{\text{eff}}^l(r) u(r) = E u(r)$$

$$V_{\text{eff}}^l(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$$

$$\rho = \sqrt{-8\mu E/\hbar^2} r \quad (\text{dim. l\AA s})$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 u}{d\rho^2} + \left\{ \frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{4} \right\} u = 0$$

$$\lambda = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} \sqrt{\frac{\mu}{-2E}} \quad (\text{dim. l\AA s})$$

$$u(\rho) = e^{-\rho/2} \cdot v(\rho)$$

$$\Rightarrow \frac{d^2 v}{d\rho^2} - \frac{dv}{d\rho} + \frac{\lambda}{\rho} v - \frac{l(l+1)}{\rho^2} v = 0$$

$$v(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} C_k \rho^{l+1+k}$$

$$\Rightarrow C_k = C_{k-1} \cdot \frac{l+k-\lambda}{k(2l+1+k)} ; \quad k=1, 2, \dots$$



Aubruddskrav:

$$\lambda = n = l + 1 + n_r ; \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

Energikvantisering:

$$\lambda = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \sqrt{\frac{\mu}{-2E}} = Z \cdot \alpha \cdot \sqrt{\frac{\mu c^2}{-2E}} = n$$

Hovedkvanteltal  
↓

$$(\alpha = e^2/4\pi\epsilon_0\hbar c \approx 1/137 = \text{finstrukturkonstanten})$$

$$\Rightarrow E_n = -\frac{1}{2} (Z\alpha)^2 \cdot \frac{\mu c^2}{n^2} ; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Hydrogen:  $Z=1, \mu \approx m_e \Rightarrow E_n \approx -\frac{13.6 \text{ eV}}{n^2}$

$E_n \ll \mu c^2$  (= relativistisk hvileenergi)  $\Rightarrow$  ikke-relativistisk behandling OK

Degenerasjon:  $g_n = n^2$

(utledet s. 113)

Andre 1-elektron-systemer (ioner):

$\text{He}^+$ :  $Z=2, E_n \approx -\frac{4 \cdot 13.6 \text{ eV}}{n^2} = -\frac{54.4 \text{ eV}}{n^2}$

osv.

Tunge atomer: Mange elektroner, men  $E_n^{(Z)} \sim Z^2 \cdot E_n^{\text{H}}$

$\Rightarrow$  av størrelse orden 100 keV hvis  $Z \sim 10^2$



⇒ relativistisk teori blir etter hvert nødvendig  
(for nøyaktige beregninger)

Noen eksplisitte radialfunksjoner  $R_{nl}(r)$ :

n	l	$R_{nl}(r)$	"Naom"
1	0	$R_{10} \sim e^{-r/a}$	1s
2	0	$R_{20} \sim (1 - \frac{r}{2a}) e^{-r/2a}$	2s
	1	$R_{21} \sim \frac{r}{a} e^{-r/2a}$	2p
3	0	$R_{30} \sim (1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2r^2}{27a^2}) e^{-r/3a}$	3s
	1	$R_{31} \sim \frac{r}{a} (1 - \frac{r}{6a}) e^{-r/3a}$	3p
	2	$R_{32} \sim (\frac{r}{a})^2 e^{-r/3a}$	3d

med

$$a = \frac{1}{Z} \frac{m_e}{\mu} \cdot a_0 ; \quad a_0 = \frac{4\pi \epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e} \approx 0.529 \text{ \AA}$$

(= Bohr-radius)



$$\Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$= \frac{u_{nl}(r)}{r} \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

Normering:  $(n=0, 1, 2, \dots; l=0, \dots, n-1; m=0, \pm 1, \dots, \pm l)$

$$\int |\Psi_{nlm}|^2 d^3r = \int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 r^2 dr \cdot \int |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega$$

$$= \int_0^\infty [u_{nl}(r)]^2 dr = 1$$

$\Rightarrow$  Sanns. for å finne elektronet i avstand mellom  $r$  og  $r+dr$  fra kjernen er

$$[u_{nl}(r)]^2 dr$$

$\Rightarrow$  "Radialtetthet":  $P_{nl}(r) = [u_{nl}(r)]^2 = r^2 [R_{nl}(r)]^2$

Eks:  $\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm} = \int \frac{1}{r} |\Psi_{nlm}|^2 d^3r$

$= \int_0^\infty \frac{1}{r} [u_{nl}(r)]^2 dr$

$= \dots$

$= \frac{1}{n^2 a}$

$\Rightarrow$  Orbitals utstrekning:

$\left\langle \frac{1}{r} \right\rangle_{nlm}^{-1} = n^2 a$

$= \frac{n^2}{Z} \frac{m_e}{\mu} a_0$

Dvs: Øker kraftig med  $n$



Utvælgsregler, nivå-skjema og strålingsoverganger

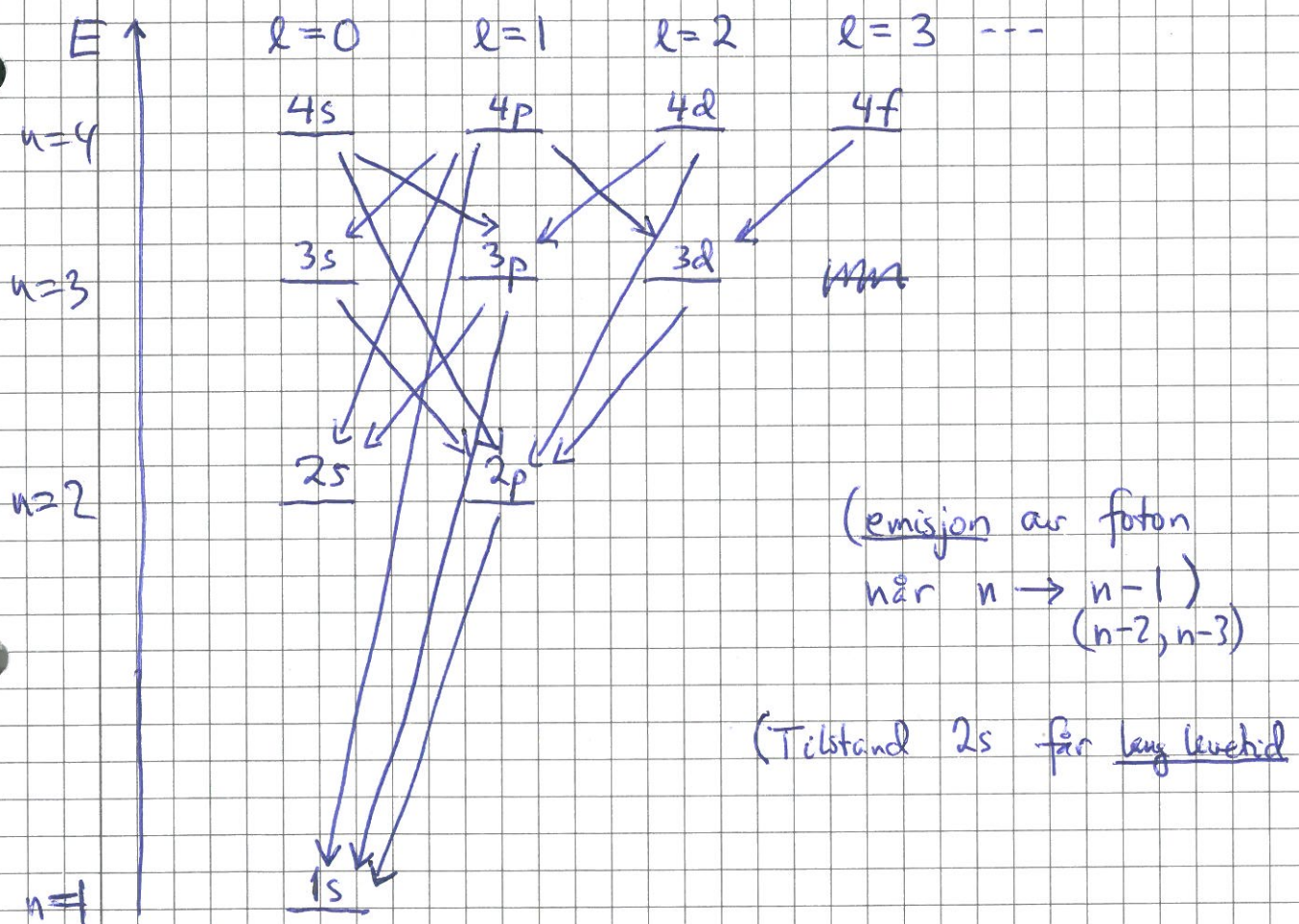
Overgang av elektron fra tilstand  $(nlm)$  til  $(n'l'm')$  hvis

$$\Delta l = \pm 1 \quad ; \quad \Delta m = 0, \pm 1$$

Utvælgsregler

[Henger sammen med dreieimpulsbevarelse og at absorbert/emittert foton har spinn (indre dreieimpuls) tilsvarende kvantetall lik 1.]

→ Nivå-skjema  $m$  / tillatte strålingsoverganger:



[Strålingsteori  $\Rightarrow$  Tillatte overganger dersom

"matriseelementet" 
$$\vec{r}_{fi} = \int \Psi_f^*(\vec{r}) \vec{r} \Psi_i(\vec{r}) d^3r$$

er forskjellig fra null. Se FY2045, TFY4205,

PCH 12, 16; IØ "16"]



# Atomer og molekyler [PCH 8,9; IØ6]

DTG 5

(120)

## Identiske partikler, symmetri, Pauliprinsipp og spinn [6.1.1]

Partikler som elektroner er identiske: Ikke mulig å skjelne mellom to elektroner.

Konsekvens:  $|\Psi(1,2)|^2 = |\Psi(2,1)|^2$

Dvs: Ingen fysisk konsekvens av å bytte "navn" (nummer) på to identiske partikler.

[1  $\hat{=}$  alle koordinater for elektron nr 1 ;  
2  $\hat{=}$  ————— " ————— 2 ]

Dermed:  $\Psi(1,2) = e^{i\alpha} \Psi(2,1)$  (med reell  $\alpha$ )

Bosoner: Symmetrisk  $\Psi$  ved ombytte ( $1 \leftrightarrow 2$ )  
 $\Rightarrow \Psi(1,2) = +\Psi(2,1)$

Fermioner: Antisymmetrisk  $\Psi$  når  $1 \leftrightarrow 2$   
 $\Rightarrow \Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$

Elektroner (og protoner, nøytroner etc) er fermioner.

[Mulig med vilkårlig  $\alpha$  i 1D og 2D; anyoner!  
Vist av Jon Magne Leinaas (UiO) og Jan Myrheim (NTNU)]



## Pauliprinsippet: [6.1.1.b]

(121)

- En direkte følge av antisymmetrikravet

$$\Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$$

for fermioner.

Bervis:

Anta to fermioner uten innbyrdes  $u, v$ :

$$\hat{H} = \hat{H}(1) + \hat{H}(2)$$

$$\text{TUSL: } \hat{H} \Psi(1,2) = E \Psi(1,2)$$

Matematisk er produktform

$$\Psi(1,2) = \psi_i(1) \psi_j(2)$$

OK, med

$$\hat{H}(1) \psi_i(1) = E_i \psi_i(1), \quad \hat{H}(2) \psi_j(2) = E_j \psi_j(2)$$

$$E = E_i + E_j$$

$\psi_i(n)$  = en partikkel tilstand nr  $i$  for partikkel nr  $n$   
( $i = 1, 2, 3, \dots$ ;  $n = 1$  eller  $2$ )

Problem:

$$\psi_i(1) \psi_j(2) \neq -\psi_i(2) \psi_j(1), \quad \text{dvs } \Psi(1,2) \neq -\Psi(2,1),$$

dvs antisymmetrikravet er ikke oppfylt.



Løsning: Siden  $\Psi_i(2)\Psi_j(1)$  er like bra løsning

(matematisk!) som  $\Psi_i(1)\Psi_j(2)$ , og med samme energi  $E = E_i + E_j$ , kan vi godt bruke en lineerkomb. av disse to, f. eks.

$$\Psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_i(1)\Psi_j(2) - \Psi_i(2)\Psi_j(1) \}$$

Nå er

$$\Psi_A(2,1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_i(2)\Psi_j(1) - \Psi_i(1)\Psi_j(2) \} = -\Psi_A(1,2)$$

som var kravet ved ombytte av to identiske fermioner!

Tilsvarende (Omvendt!) for to bosoner:

$$\Psi_S(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \Psi_i(1)\Psi_j(2) + \Psi_i(2)\Psi_j(1) \} = \Psi_S(2,1),$$

dvs symmetikravet oppfylt ved ombytte av to identiske bosoner!

Anta nå at de to fermionene befinner seg i samme enpartikkeltilstand, dvs at  $i = j$ .

Da blir  $\Psi_A(1,2) = 0$  ! Dette er Pauliprinsippet:

To fermioner kan ikke være i samme enpartikkeltilstand.



# Generalisering til system med N fermioner:

Vi ser at vi kan skrive  $\Psi_A(1,2)$  som en determinant:

$$\Psi_A(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_i(1) & \psi_i(2) \\ \psi_j(1) & \psi_j(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \psi_i(1)\psi_j(2) - \psi_i(2)\psi_j(1) \}$$

Med N enpartikkeltilstander  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_N$

kan en N-partikkeltilstand med riktig antisymmetri

skrives som en såkalt Slater-determinant

(John C. Slater, 1929):

$$\Psi_A(1,2,3,\dots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \dots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

- Ombytte av to partikkel-koordinater, f.eks.  $1 \leftrightarrow 2$ , tilsvarer ombytte av to kolonner, som gir fortegnsskifte:

$$\Psi_A(1,2,\dots,N) = -\Psi_A(2,1,\dots,N). \text{ Antisymm.kravet oppfylt!}$$

- To identiske enpartikkeltilstander, f.eks.  $\psi_1 = \psi_2$ , gir to identiske rader, som gir verdi null for determinanten:

Dette er Pauliprinsippet: Ikke to fermioner i samme enpartikkeltilstand!



# Spin [6.1.1.c]

(124)

Jorda har banedreieimpuls  $\vec{L}$ , rekkert til banebevegelsen rundt sola, og "indre dreieimpuls" ("spin"),  $\vec{S}$ , rekkert til klodens rotasjon om sin egen N-S-akse.

Her er begge  $\vec{L}$  og  $\vec{S}$  et resultat av masse i bevegelse i rommet, dvs  $\sum_i \vec{r}_i \times m_i \vec{v}_i$ .

Elementærpartikler har også (indre dreieimpuls)  $\vec{S}$ , med lignende egenskaper som  $\vec{L}$ .

Men: For elektroner, protoner, nøytroner etc, er spinn  $\vec{S}$  ikke et resultat av masse i rotasjon om en akse.

Mer om spin i FY2045.

Her, kan noen "facts" om elektronspinn:

- Kvantetall  $s$  og  $m_s$  (i stedet for  $l$  og  $m$ ), med  $s = 1/2$ , og  $m_s = +1/2$  eller  $m_s = -1/2$

- Egenverdi for  $\vec{S}^2$ :  $s(s+1)\hbar^2 = \frac{3}{4}\hbar^2$

- — " —  $S_z$ :  $m_s \hbar = \pm \frac{1}{2} \hbar$

- Egentilstander:  $\chi_{m_s}$ ;  $m_s = \pm 1/2$

- Ortonormering:  $\langle \chi_{m_s}, \chi_{m_s'} \rangle = \delta_{m_s, m_s'}$



## Forelesningsnotater i molekylfysikk

April 2016

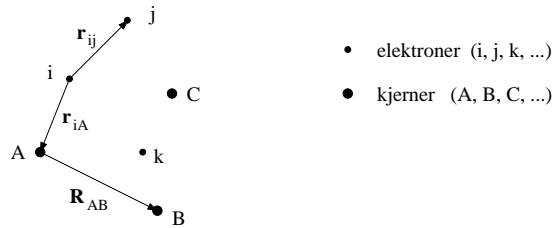
Dette er et sammendrag av forelesningene i molekylfysikk:

### **Kvantemekaniske beregninger på molekyler**

- Born-Oppenheimer-tilnærmelsen
- Hartree- og Hartree-Fock-tilnærmelsene
- Hartree-metoden
- Hartree-Fock-metoden
- LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals
- Geometrioptimering, energiminimering
- Vibrasjonsfrekvenser
- Kjemiske reaksjoner og likevekter
- Kvantemekanisk modellering av kjemiske reaksjoner

Sist oppdatert: 15. april 2016.

## Kvantemekaniske beregninger på molekyler



I *prinsipp* har vi et enkelt og veldefinert problem. Vi har et antall atomkjerner ( $A, B, \dots$ ) og et antall elektroner ( $i, j, \dots$ ) i posisjoner  $\mathbf{R}_A, \mathbf{R}_B, \dots, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \dots$ . Hele *mangepartikkelsystemets* mulige *tilstander*  $\Psi$  og tilhørende *energiegenverdier*  $E$  er bestemt av Schrödingerligningen

$$H\Psi = E\Psi$$

Her er

$$H = K + V$$

med kvantemekanisk operator for kinetisk energi,

$$K = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_A -\frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2$$

og potensiell energi,

$$V = \sum_{i < j} V_{ij} + \sum_{A < B} V_{AB} + \sum_{i, A} V_{iA} + V_{\text{ext}}$$

der de ulike vekselvirkningsleddene er

$$\begin{aligned} V_{ij} &= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \\ V_{AB} &= \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{AB}} \\ V_{iA} &= \frac{-Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} \end{aligned}$$

mens  $V_{\text{ext}}$  er et eventuelt eksternt potensial, f.eks. på grunn av et ytre elektromagnetisk felt. I disse uttrykkene er  $m$  = elektronmassen,  $M_A$  = massen til kjerne nr  $A$ , og  $Z_A$  = atomnummeret til atom nr  $A$ .

Det å løse Schrödingerligningen for mangepartikkelsystemet innebærer å finne egenfunksjoner  $\Psi_n$  og tilhørende energiegenverdier  $E_n$ . *Grunntilstanden* er da den  $\Psi$  som gir lavest energi  $E$ :

$$E_{\text{GS}} = \min E = \min \int \Psi^* H \Psi d\tau$$

Her betyr  $\int \dots d\tau$  integral over alle partiklenes romlige koordinater og summasjon over variable som beskriver partiklenes spinn, og det er  $\Psi$  som varieres inntil minste mulige energi  $E$  er funnet.

Når det gjelder elektronenes spinn: Elektroner er fermioner med spinn  $1/2$ , og med to mulige retninger, ”opp” eller ”ned” (evt ”+” eller ”-”). Vi skal i dette kurset utelukkende studere atomer, ioner og molekyler som er såkalt ”closed shell”-systemer, dvs systemet inneholder et partall med elektroner der to og to elektroner beskrives av samme romlige tilstand, det ene med spinn opp og det andre med spinn ned. Dermed blir systemets totale spinn lik null. Og ettersom vår hamiltonfunksjon ikke inneholder noen bidrag som avhenger av elektronenes spinn, kan vi ganske enkelt se bort fra spinn i det følgende. Det eneste vi må huske på er at hver romlige enpartikkeltilstand kan kombineres med to spinntilstander (opp og ned), slik at det er plass til to elektroner i hver romlige enpartikkeltilstand (Pauliprinsippet, mer om det nedenfor). Som kjent innebærer det å finne minimum til en ordinær funksjon  $f(x)$  å lokalisere et såkalt *stasjonært* punkt der den deriverte av  $f$  er lik null. På samme måte vil det å bestemme grunntilstanden til et kvantemekanisk mangepartikkelsystem innebære å lokalisere en tilstand  $\Psi$  som gjør verdien av  $E$  stasjonær. Med andre ord, i systemets grunntilstand er

$$\frac{\delta}{\delta\Psi} \left( \int \Psi^* H \Psi d\tau \right) = 0.$$

Dette er et eksempel på et *variasjonsprinsipp*. Et annet kjent eksempel er Fermats prinsipp fra geometrisk optikk: lyset går den veien som tar kortest mulig tid. Derivasjonen  $\delta/\delta\Psi$  er ikke en ordinær derivert men en såkalt *funksjonaldervert*, fordi energien  $E$  ikke er en ordinær funksjon av  $\Psi$ , men en *funksjonal* av  $\Psi$ .

Bølgefunksjonene  $\Psi$  er mangepartikkeltilstander som avhenger både av elektronenes koordinater  $\mathbf{r}_i$  og kjernekoordinatene  $\mathbf{R}_A$ :

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots)$$

Eksakte løsninger er generelt ikke mulig. Det er nødvendig med ulike typer *approximasjoner*.

*Born-Oppenheimer-tilnærmelsen* (Hemmer kap 7.4)

Atomkjernene er mye tyngre enn elektronene:  $M_A \gg m$ . Kjernene vil da typisk bevege seg mye langsommere enn elektronene:  $v_A \ll v_e$ . Det vil da være en brukbar tilnærming å anta at kjernene ligger i ro når elektronenes bevegelse skal bestemmes. Born-Oppenheimer-tilnærmelsen innebærer at vi løser Schrödingerligningen med faste verdier for kjernekoordinatene  $\mathbf{R}_A$ . Da har vi

$$K = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$$

og

$$V = \left[ \sum_{i<j} V_{ij} + \sum_{i,A} V_{iA} \right] + \left[ \sum_{A<B} V_{AB} + V_{\text{ext}} \right].$$

Her er leddene i den første klammeparentesen avhengig av elektronkoordinatene, mens leddene i den andre klammeparentesen ikke avhenger av elektronkoordinatene.

Etter at ”elektron-problemet” er løst, kan kjernenes bevegelser studeres nærmere. Energien  $E$ , dvs grunntilstandsløsningen av  $H\Psi = E\Psi$ , representerer nå *potensialet* som kjernene beveger seg i. Eksempelvis vil atomene i et molekyl som befinner seg i (eller i nærheten av) en likevektskonfigurasjon ”føle” et potensial som er tilnærmet det samme som en *harmonisk oscillator*.



Atomene i molekylet vil da kunne svinge fram og tilbake omkring sine likevektsposisjoner, med bestemte *vibrasjonsfrekvenser*. Mer om dette senere.

*Aller enkleste beskrivelse av elektron-elektron-vekselvirkningene:  $V_{ij} = 0$*

Det som først og fremst vanskeliggjør løsning av mangepartikkelproblemer er vekselvirkningen mellom partiklene, i vårt tilfelle  $V_{ij}$ , dvs elektron-elektron-frastøtningen. Den enkleste måten å angripe dette problemet på er å sette  $V_{ij} = 0$ . Et slik drastisk tiltak gir ikke mye interessant i form av beskrivelse av reelle systemer som molekyler, men det kan tjene som en illustrasjon av hvordan *formen* på mangepartikkeltilstandene  $\Psi$  blir, *uten* vekselvirkning mellom elektronene, men også *med* vekselvirkning i noen tilfeller.

Med  $V_{ij} = 0$  blir hamiltonoperatoren

$$H = \sum_i h_i + \sum_{A<B} V_{AB}.$$

Her er

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \sum_A V_{iA}$$

en enpartikkeloperator som kun angår elektron nr  $i$ , og som dermed kun "virker på" koordinaten  $\mathbf{r}_i$ . Da blir Schrödingerligningen separabel, og mangepartikkeltilstanden  $\Psi$  kan skrives som et produkt av enpartikkeltilstander  $\psi$ :

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_N(\mathbf{r}_N).$$

At dette er en løsning, sees ved innsetting i

$$\sum_i h_i \Psi = \left( E - \sum_{A<B} V_{AB} \right) \Psi = \tilde{E} \Psi,$$

som bare er en lett omskriving av  $H\Psi = E\Psi$ . Innsetting av produktformen for  $\Psi$  gir da  $N$  enpartikkelligninger,

$$h_i \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, N$$

der  $\psi_i$  er egenfunksjon til  $h_i$ , med egenverdi  $\varepsilon_i$ .

Grunntilstanden er da

$$\Psi_{\text{GS}} = \psi_1(\mathbf{r}_1)\psi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \psi_N(\mathbf{r}_N),$$

med energi

$$E_{\text{GS}} = \tilde{E} + \sum_{A<B} V_{AB} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i + \sum_{A<B} V_{AB}$$

Neste spørsmål blir da: Hvordan ta hensyn til elektron-elektron-vekselvirkningen  $V_{ij}$ ?

*Hartree- og Hartree-Fock-tilnærmelsene* (Hemmer kap 9.3)

Disse tilnærmelsene baserer seg på følgende ide: Beskriv mangepartikkelsystemet som et system av *uavhengige* elektroner som beveger seg i et *effektivt potensial*  $V(\mathbf{r})$ , der  $V(\mathbf{r})$  inneholder både tiltrekningen fra kjernene og frastøtningen fra alle de andre elektronene.

### Hartree-metoden

(D. R. Hartree, 1897-1958, UK)

Anta at elektronene befinner seg i *enpartikkeltilstander* (evt *orbitaler*)  $\psi(\mathbf{r})$ . Da er  $|\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2$  sannsynligheten for å finne elektron nr  $i$  i posisjonen  $\mathbf{r}_i$ , og  $-e|\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2$  representerer ladningstettheten i posisjon  $\mathbf{r}_i$  på grunn av elektron nr  $i$ .

Potensialet som føles av elektron nr  $j$  blir da

$$V(\mathbf{r}_j) = - \sum_A \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{jA}} + \sum_{i \neq j} \int \frac{e^2 |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} d^3 r_i$$

og Schrödingerligningen for elektron nr  $j$  blir

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_j^2 + V(\mathbf{r}_j) \right] \psi_j(\mathbf{r}_j) = E_j \psi_j(\mathbf{r}_j)$$

Her er det som står i klammeparentesen på venstre side hamiltonfunksjonen  $H_j$  for elektron nr  $j$ . Etttersom  $H_j$  avhenger av alle de andre elektronenes bølgefunksjoner  $\psi_i$  ( $i \neq j$ ), må problemet løses *iterativt*:

- gjett på et startpotensial  $V^{(0)}(\mathbf{r})$
- løs SL og bestem bølgefunksjoner  $\{\psi_i\}^{(0)}$
- beregn nytt potensial  $V^{(1)}(\mathbf{r})$  ved å la systemets elektroner okkupere de av bølgefunksjonene  $\{\psi_i\}^{(0)}$  som har lavest energi
- løs SL og bestem bølgefunksjoner  $\{\psi_i\}^{(1)}$
- beregn nytt potensial  $V^{(2)}(\mathbf{r}) \dots$

osv osv inntil såkalt *selvkonsistens*, som er oppnådd når

$$\{\psi_i\}^{(n)} \simeq \{\psi_i\}^{(n-1)}$$

med den ønskede nøyaktighet. En slik løsningsmetode kalles gjerne SCF ("Self Consistent Field").

Merk at hartree-ligningene er på samme matematiske form som dem vi hadde helt uten vekselvirkninger i det hele tatt. Hartree-metoden gir derfor også den enkle produktformen på mangepartikkeltilstandene  $\Psi$ .

### Hartree-Fock-metoden

(V. A. Fock, 1898-1974, USSR)

I Hartree-metoden er det greit å ivareta *Pauliprinsippet* (Hemmer kap 8.5), dvs maksimalt ett elektron i hver enpartikkeltilstand, simpelthen ved å konstruere potensialet slik at bølgefunksjonene med lavest energi fylles opp med ett elektron i hver. (*To* elektroner i hver, ett med spinn opp og ett med spinn ned, dersom det kun er den romlige delen av bølgefunksjonen det er snakk om.)

I *Hartree-Fock-metoden* sørger man også for at mangepartikkeltilstanden  $\Psi$  er *antisymmetrisk* med hensyn på ombytte av koordinatene til to elektroner. Siden verdien av spinnet er halvtallig, mer presist  $1/2$ , er elektroner en type partikler som kalles *fermioner*, og en tilstand som beskriver to eller flere fermioner, skal skifte fortegn dersom to av dem bytter koordinater.

Vi husker fra matematikken at en *determinant* skifter fortegn hvis vi lar to rader (eller kolonner) bytte plass. Vi husker kanskje også at en determinant er lik null dersom to rader (eller kolonner) er lineært avhengige. For eksempel er determinanten null dersom to rader er identiske.

John C. Slater innså nytten av determinantegenskapene i forbindelse med nettopp mangeelektrontilstander og foreslo å uttrykke disse som en determinant, der element  $(i, j)$  er lik  $\psi_i(\mathbf{r}_j, s_j)$ , dvs enpartikkeltilstand nr  $i$  for elektron nr  $j$  – med stedskoordinat  $\mathbf{r}_j$  og spinnkoordinat  $s_j$ . Vi forenkler notasjonen ved å skrive

$$\psi_i(\mathbf{r}_j, s_j) = \psi_i(j).$$

Da er *Slater-determinanten* som beskriver  $N$ -elektrontilstanden  $\Psi(1, 2, \dots, N)$ :

$$\Psi(1, 2, \dots, N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \cdots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_2(N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(1) & \psi_N(2) & \cdots & \psi_N(N) \end{vmatrix}.$$

La oss se at en slik determinant oppfyller de ulike kravene til en mangeelektrontilstand:

- $\Psi$  er antisymmetrisk (vi bruker  $N = 2$  som eksempel):

$$\begin{aligned} \Psi(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(1)\psi_2(2) - \psi_1(2)\psi_2(1)] \\ \Psi(2, 1) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(2)\psi_2(1) - \psi_1(1)\psi_2(2)] = -\Psi(1, 2) \end{aligned}$$

- Pauli-prinsippet er innebygd: Hvis to enpartikkeltilstander  $\psi_i$  og  $\psi_j$  er identiske, innebærer det at rad  $i$  og rad  $j$  er like, og da er determinanten lik null, dvs  $\Psi = 0$ . Med andre ord: To elektroner kan ikke være i samme enpartikkeltilstand. Merk: Her har vi inkludert elektronets spinnvariabel i framstillingen, og dermed kan det maksimalt være ett elektron i hver enpartikkeltilstand  $\psi$ . Men det er altså ingenting i veien for at  $\psi_i$  og  $\psi_j$  har identisk *romlig del*, bare de to har ulik *spinn*, den ene spinn opp og den andre spinn ned. I såfall vil  $\psi_i$  og  $\psi_j$  tilsvare en og samme *molekylorbital* (MO), som vi skal snakke mer om etter hvert.

- $\Psi$  er riktig *normert* dersom den er bygget opp av ortogonale og normerte ("ortonormerte") enpartikkeltilstander  $\psi_i$ . Vi viser ikke dette i detalj her, men det ser jo fornuftig ut med faktoren  $1/\sqrt{N!}$  siden  $\Psi$  inneholder i alt  $N!$  ledd.

Noen flere kommentarer:

- Hvorfor er ikke Hartree-Fock-løsningen den eksakte løsningen av et slik mangefermionproblem? Fordi en enkelt Slater-determinant ikke er den mest generelle mangepartikkel-funksjon  $\Psi(1, 2, \dots, N)$ . Man kunne for eksempel tenke seg å lage en lineær kombinasjon av mange Slater-determinanter. Dersom en slik tilstand gir lavere total energi for systemet, er det pr definisjon en bedre tilnærming til den eksakte grunntilstanden.



- Det finnes alternative metoder å angripe mangepartikkelproblemer med. En metode som brukes svært mye i praksis er såkalt *tetthetsfunksjonalteori* (DFT, Density Functional Theory). Utgangspunktet for DFT er at man uttrykker systemets totale energi som en funksjonal av partikkeltettheten  $n$ , dvs

$$E = E[n]$$

For mange konkrete problemer gir DFT en bedre beskrivelse av eksperimentelle data enn det Hartree–Fock–metoden gjør, og samtidig er DFT en numerisk raskere metode enn Hartree–Fock.

- I Spartan–øvingene i dette kurset benyttes Hartree–Fock–metoden.

### *LCAO: Linear Combination of Atomic Orbitals*

Anta nå at vår ambisjon er å løse SL for et eller annet molekyl. Følgende ide virker da ikke åpenbart urimelig: Anta at enpartikkeltilstandene  $\psi_i$  i molekylet har visse likehetstrekk med (de velkjente) bølgefunksjonene i hydrogenatomet.

Når alt kommer til alt, så er jo

$$\text{et molekyl} = \text{atom} + \text{atom} + \text{atom} + \dots$$

så hvorfor skulle vi ikke kunne skrive

$$\text{en molekyltilstand} = \text{atomær tilstand} + \text{atomær tilstand} + \text{atomær tilstand} + \dots?$$

Med andre ord, vi prøver å skrive molekyltilstandene, eller *molekylorbitalene* (MO) som vi skal kalle dem, som lineærkombinasjoner av atomtilstander kjent fra H-atomet, eller i hvert fall funksjoner som "ligner fælt" på disse:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad , \quad i = 1, 2, \dots$$

Her er

- $\psi_i$  = molekylorbital nr  $i$
- $\phi_{\mu}$  = atomtilstand, eller *basisfunksjon* nr  $\mu$
- $c_{\mu i}$  = molekylorbitalkoeffisienter, som angir i hvor stor grad basisfunksjonen  $\phi_{\mu}$  bidrar til MO  $\psi_i$

For hver atomtype (dvs H, He, Li, ...) velges (evt konstrueres, evt beregnes) et *basissett*  $\{\phi_{\mu}\}$ , dvs (ortogonale) basisfunksjoner  $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_M$ .

Her kan vi, som en tommelfingerregel, gå ut fra at jo større  $M$  (dvs jo flere basisfunksjoner i basissettet), desto bedre nøyaktighet i våre beregninger. Men flere basisfunksjoner betyr selvsagt en tyngre numerisk jobb.

Anta at molekylet har  $2N$  elektroner. *Grunntilstanden* er da gitt ved de MO-koeffisientene  $\{c_{\mu i}\}$  ( $\mu = 1, 2, \dots, M$  ;  $i = 1, 2, \dots, N$ ) som gir  $N$  molekylorbitaler  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_N$  slik at energien blir minst mulig.

Hvorfor  $N$  molekylorbitaler for  $2N$  elektroner? Jo, Pauliprinsippet begrenser antall elektroner til 1 pr elektrontilstand. Hver elektrontilstand består av en romlig del (her: molekylorbitalen) og en spinndel. Et gitt elektron kan ha spinn opp eller spinn ned, altså to muligheter. Dermed er det plass til 2 elektroner i en gitt MO, et med spinn opp og et med spinn ned. Følgelig vil  $2N$  elektroner okkupere  $N$  molekylorbitaler.

I molekylmodelleringsprogrammer som Spartan er det vanlig å bruke såkalte *gaussfunksjoner* som basisfunksjoner:

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi(x, y, z) = Cx^a y^b z^c e^{-\alpha r^2}$$

Her er  $C$  en normeringskonstant. Fra H-atomet kjenner vi de ulike bølgefunksjonene, klassifisert etter verdien av kvantetallet  $l$  for (bane-)dreieimpulsen:  $s$ -,  $p$ - og  $d$ -orbitaler tilsvarer  $l = 0, 1, 2$  osv. De heltallige eksponentene  $a, b, c$  gir tilsvarende:

- $s$ -orbitaler:  $a = b = c = 0$
- $p$ -orbitaler:  $a = 1$  eller  $b = 1$  eller  $c = 1$  (hhv  $p_x, p_y, p_z$ ), de to andre lik null
- $d$ -orbitaler:  $a + b + c = 2$

osv. For en gitt verdi av  $l$  har vi  $2l+1$  mulige tilstander, en tilstand for hver verdi av kvantetallet  $m = -l, \dots, l$  (Hemmer kap 5.4). Det gir 1  $s$ -tilstand og 3  $p$ -tilstander. For  $d$ -tilstander er  $l = 2$ , dvs degenerasjonsgrad lik 5. Med gaussfunksjonene

$$\phi(x, y, z) = Cx^a y^b z^c e^{-\alpha r^2}$$

har man tilsynelatende 6 muligheter ( $a = 2, b = 2, c = 2, a = b = 1, a = c = 1, b = c = 1$ ). De 5 "riktige"  $d$ -orbitalene, dvs de 5 som vi kjenner fra f.eks. hydrogenatomet, får vi ved å bruke

$$\begin{aligned}\phi_{xy} &= xy e^{-\alpha r^2} \\ \phi_{xz} &= xz e^{-\alpha r^2} \\ \phi_{yz} &= yz e^{-\alpha r^2}\end{aligned}$$

samt to lineærkombinasjoner av de tre øvrige:

$$\begin{aligned}\phi_{x^2-y^2} &= \sqrt{\frac{3}{4}}(\phi_{xx} - \phi_{yy}) \\ \phi_{3z^2-r^2} &= \frac{1}{2}(2\phi_{zz} - \phi_{xx} - \phi_{yy})\end{aligned}$$

(Her tok vi det ikke så nøye med normeringen av de tre førstnevnte.) Den siste,

$$\phi_{r^2} = \sqrt{5}(\phi_{xx} + \phi_{yy} + \phi_{zz}),$$

er kulesymmetrisk, dvs den har symmetri som en  $s$ -orbital, og er derfor ikke en  $d$ -orbital. Altså: Programmet Spartan *bruker* alle 6 basisfunksjonene av  $d$ -type, som grunnlag for å danne de 5 riktige  $d$ -orbitalene. Den sistnevnte,  $\phi_{r^2}$ , med  $s$ -symmetri brukes ikke.

Hvis du ser på H-atomets bølgefunksjoner, vil du se at disse inneholder eksponentialfunksjoner på formen (Hemmer kap 5.7)

$$e^{-\alpha r}$$

og ikke

$$e^{-\alpha r^2}$$

Hovedgrunnen til at den sistnevnte formen brukes, er at integraler av typen

$$\int \phi_\mu^* \phi_\mu d^3r$$

blir enklere å løse. En ulempe er imidlertid at de valgte funksjonene går for raskt mot null når  $r$  blir stor, og dessuten har de feil form når  $r \rightarrow 0$ . En må derfor bruke flere gaussfunksjoner enn funksjoner av typen  $\exp(-\alpha r)$  (såkalte Slater-orbitaler) for å oppnå tilsvarende nøyaktighet i beregningene.

I Spartan-øvingene benyttes et såkalt 3-21G(\*) basissett. Da inkluderes følgende basisfunksjoner for ulike atomer:

- H: 2  $s$ -orbitaler:  $1s, 2s$
- C: 3  $s$ - og  $2 \times 3$   $p$ -orbitaler:  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z$
- Cl: 4  $s$ -,  $3 \times 3$   $p$ - og 6  $d$ -orbitaler:  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{xx}, 3d_{yy}, 3d_{zz}, 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 4s, 4p_x, 4p_y, 4p_z$

For N og O brukes like mange funksjoner som for C, dvs 3  $s$ - og  $2 \times 3$   $p$ -orbitaler, i alt 9.

Eksempel: I molekylet  $C_4H_7Cl$  skrives de ulike molekylorbitalene som lineærkombinasjoner av  $4 \cdot 9 + 7 \cdot 2 + 19 = 69$  basisfunksjoner. Antall elektroner i molekylet er  $4 \cdot 6 + 7 \cdot 1 + 17 = 48$ . Det betyr at MO  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_{24}$  er okkupert av elektroner (husk: 2 elektroner i hver MO), mens MO  $\Psi_{25}, \dots, \Psi_{69}$  er ubesatt (ledige, tomme).

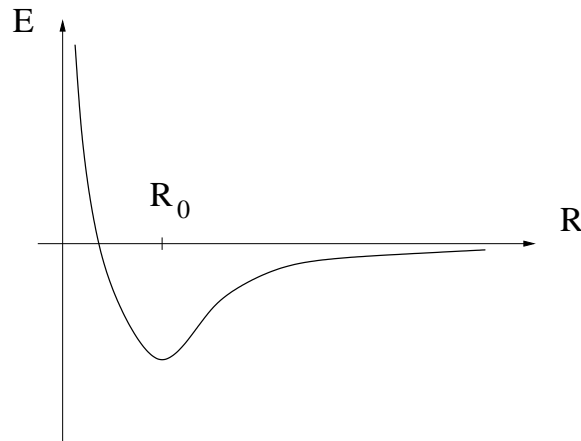
Som nevnt tidligere, beregnes molekylorbitalene  $\{\Psi_i\}$  (evt MO-koeffisientene  $\{c_{\mu i}\}$ ) iterativt, for eksempel med Hartree-Fock-metoden.

### *Geometrioptimering, energiminimering*

Anta nå at vi har utført en Hartree-Fock-beregning og funnet molekylorbitaler  $\{\Psi_i\}$  med tilhørende energieigenverdier  $\{E_i\}$  for et antall atomer  $A$  i gitte posisjoner  $\{R_j\}$  ( $j = 1, 2, \dots, A$ ). Neste naturlige spørsmål kan da være: Hvilke posisjoner  $\{R_{j0}\}$  vil atomene innta i det gitte molekylet (i likevekt)? Atomenes likevektsposisjoner, og dermed molekylets *geometri*, fastlegges ved at systemets energi  $E$  skal være så lav som mulig. Energien  $E$  avhenger parametrisk av atomposisjonene  $\{R_j\}$ .

Eksempel: To-atomig molekyl. Da er molekylets geometri bestemt ved *en* koordinat, nemlig  $R =$  avstanden mellom de to atomene. Energien vil, som funksjon av avstanden  $R$ , typisk se omtrent slik ut:





Med andre ord, en sterk frastøtning hvis avstanden mellom atomene blir veldig liten, og en svak tiltrekning når avstanden blir stor. Minimal energi tilsvarer at  $R = R_0 =$  likevektsavstanden mellom de to atomene, dvs *bindingslengden*. Vi ser av figuren at likevektsgeometrien er karakterisert ved at

$$E'(R_0) = \left( \frac{dE}{dR} \right)_{R=R_0} = 0$$

$$E''(R_0) = \left( \frac{d^2E}{dR^2} \right)_{R=R_0} > 0$$

Bindingslengden  $R_0$  kan bestemmes iterativt. Anta at  $E(R)$  kan tilnærmes med et 2. ordens Taylorpolynom i nærheten av  $R = R_0$ :

$$E(R) \simeq E(R_0) + (R - R_0)E'(R_0) + \frac{1}{2}(R - R_0)^2E''(R_0)$$

Derivasjon en og to ganger gir da henholdsvis

$$E'(R) \simeq E'(R_0) + (R - R_0)E''(R_0) = (R - R_0)E''(R_0)$$

og

$$E''(R) \simeq E''(R_0)$$

Løsning med hensyn på  $R_0$  gir

$$R_0 \simeq R - \frac{E'(R)}{E''(R_0)} \simeq R - \frac{E'(R)}{E''(R)}$$

Følgende iterasjonsskjema skulle da fungere fint, under forutsetning av at vi starter med en lengde  $R$  som ikke ligger altfor langt unna  $R_0$ :

- gjett på en startlengde  $R^{(1)}$
- beregn tilhørende energi  $E(R^{(1)})$  og dens deriverte,  $E'(R^{(1)})$ , og andrederiverte,  $E''(R^{(1)})$
- beregn ny lengde

$$R^{(2)} = R^{(1)} - \frac{E'(R^{(1)})}{E''(R^{(1)})}$$

- beregn tilhørende energi  $E(R^{(2)})$  og dens deriverte,  $E'(R^{(2)})$ , og andrederiverte,  $E''(R^{(2)})$
- beregn ny lengde

$$R^{(3)} = R^{(2)} - \frac{E'(R^{(2)})}{E''(R^{(2)})}$$

osv osv, inntil konvergens er oppnådd. Sammenhengen mellom gammel og ny lengde i iterasjonstrinn nr  $n$  blir

$$R^{(n+1)} = R^{(n)} - \frac{E'(R^{(n)})}{E''(R^{(n)})},$$

og et *konvergenzkriterium* må spesifiseres, f.eks.

$$|R^{(n+1)} - R^{(n)}| < \delta,$$

der  $\delta$  er en passende valgt (liten) lengde, f.eks. 0.001 Å.

I et molekyl med  $A$  atomer vil geometrien være bestemt ved  $3A$  koordinater, f.eks.  $x_j$ ,  $y_j$  og  $z_j$  for atom nr  $j$  ( $j = 1, 2, \dots, A$ ). En generalisering av metoden skissert ovenfor blir da som følger:

Molekylets geometri er gitt ved vektoren

$$\mathbf{R} = (x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_A, y_A, z_A)$$

Sammenhengen mellom gammel og ny geometri i iterasjonstrinn nr  $n$  blir

$$\mathbf{R}^{(n+1)} = \mathbf{R}^{(n)} - (\nabla E)^{(n)} \cdot (\mathbf{H}^{(n)})^{-1}$$

med

$$\nabla E = \left( \frac{\partial E}{\partial x_1}, \frac{\partial E}{\partial y_1}, \frac{\partial E}{\partial z_1}, \dots, \frac{\partial E}{\partial x_A}, \frac{\partial E}{\partial y_A}, \frac{\partial E}{\partial z_A} \right)$$

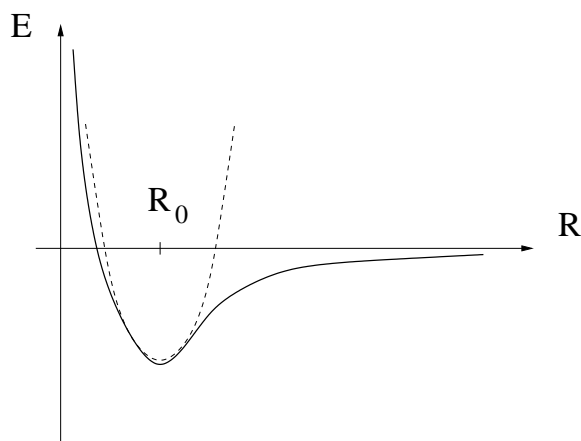
og *hessian-matrisen*

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial y_1} & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial z_A} \\ \vdots & & & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial z_A \partial x_1} & \dots & \dots & \frac{\partial^2 E}{\partial z_A^2} \end{bmatrix}$$

dvs matrisen med matriseelementer lik de andrederiverte av energien mhp alle mulige kombinasjoner av to koordinater.

## Vibrasjonsfrekvenser

Som nevnt tidligere, vil atomene i et molekyl svinge fram og tilbake omkring sine likevektsposisjoner. Igjen er det illustrativt å ta utgangspunkt i det enklest tenkelige eksemplet, et toatomig molekyl:



Vi ser at molekylets to atomer beveger seg i et potensial  $E(R)$  som i nærheten av likevekt med god tilnærming kan oppfattes som *harmonisk* (dvs *kvadratisk*) (den stiplede kurven i figuren):

$$E(R) \simeq \frac{1}{2}m\omega^2(R - R_0)^2$$

( $m$  = oscillatorens masse = redusert masse =  $m_1m_2/(m_1 + m_2)$  for toatomig molekyl dersom vi har atomer med masse  $m_1$  og  $m_2$ ) Da vet vi at systemet vil utføre oscillasjoner omkring likevektstavstanden  $R_0$ , med frekvens  $f = \omega/2\pi$ . Vibrasjonsfrekvensen er bestemt av (kvadratroten av) *krumningen* til potensialet:

$$f = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{E''(R_0)}{m}}$$

Vi generaliserer (uten mange detaljer!) til et  $A$ -atomig molekyl: Hessian-matrisen  $\mathbf{H}$  inneholder da all informasjon om mulige vibrasjonsbevegelser (såkalte *normale moder*) og tilhørende vibrasjonsfrekvenser i molekylet. Mer presist: *Diagonalisering* av den *masse-veide* hessianmatrisen,  $\mathbf{F} = \mathbf{M}^{-1/2}\mathbf{H}\mathbf{M}^{-1/2}$ , dvs løsning av egenverdi-problemet

$$\mathbf{F}\mathbf{A} = \lambda\mathbf{A},$$

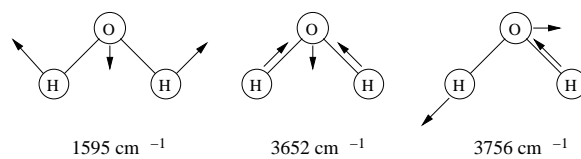
gir egenverdier  $\lambda_\alpha = \omega_\alpha^2$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, 3A$ ). Her er  $\mathbf{M}$  en diagonal ( $3A \times 3A$ ) matrise med elementer  $M_{11} = M_{22} = M_{33} = m_1$ , med  $m_1$  lik massen til atom nr 1,  $M_{44} = M_{55} = M_{66} = m_2$ , med  $m_2$  lik massen til atom nr 2, osv. De tilhørende egenvektorene  $\mathbf{A}_\alpha$  har elementer  $A_{\alpha i}$  ( $i = 1, 2, \dots, 3A$ ) som angir (den relative) amplituden til utsvinget av de ulike atomene (i  $x$ -,  $y$ - og  $z$ -retning) i de ulike normale modene  $\alpha$ .

For et ikke-lineært molekyl (dvs: atomene ligger ikke alle langs en rett linje) vil 6 av egenverdiene  $\omega_\alpha^2$  være lik null. Disse tilsvarer ren translasjon (3 stykker) og ren rotasjon (3 stykker) av hele molekylet. Det er med andre ord  $3A - 6$  vibrasjonsmoder for et molekyl med  $A$  atomer.



For et lineært molekyl (dvs alle to-atomige molekyler, men også f.eks.  $\text{CO}_2$  og  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) vil bare 5 av egenverdiene  $\omega_\alpha^2$  være lik null: Det er fortsatt 3 frihetsgrader assosiert med ren translasjon av molekylet, men bare 2 frihetsgrader assosiert med rotasjon. (Grunntilstanden til et lineært molekyl er sylinder-symmetrisk omkring molekylets akse. Da gir det, i kvantemekanikken, like lite mening å snakke om rotasjon omkring denne akse som å snakke om rotasjon av et kulesymmetrisk atom.)

Eksempel: Vannmolekylet,  $\text{H}_2\text{O}$ , har 3 atomer. Det er ikke lineært, vinkelen H-O-H er ca 105 grader. Antall frihetsgrader totalt er 9. Antall vibrasjonsmoder er  $9 - 6 = 3$ . Figuren nedenfor angir bølgetallet  $k$  (dvs: bølgetallet til en elektromagnetisk bølge med frekvens  $f = c/\lambda = ck/2\pi$ ) og, med piler, den tilhørende bevegelsen for molekylets tre atomer i hver normale mode:



Legg merke til at vibrasjonsbevegelsen hele tiden er slik at molekylets massesenter ligger i ro.

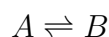
En liten advarsel før vi avslutter dette temaet: Begrepet *frihetsgrader* brukes ikke på samme måte i absolutt alle sammenhenger i fysikken og kjemien. Vi har her brukt det synonymt med antall romlige dimensjoner som hver byggekloss, dvs hvert atom, i systemet har til rådighet for sin bevegelse. Dermed har et molekyl med  $A$  atomer i 3 romlige dimensjoner ganske enkelt  $3A$  frihetsgrader. I Termisk fysikk, i forbindelse med varmekapasitet til for eksempel ideelle gasser, brukes en litt annen definisjon. Her betyr "antall frihetsgrader" antall kvadratiske ledd i systemets energifunksjon, der både kinetisk og potensiell energi telles med (selvsagt). Da vil f.eks. et to-atomig molekyl ha *sju*, og ikke seks, frihetsgrader: Tre for translasjon av molekylet (kinetisk energi  $mv_x^2/2 + mv_y^2/2 + mv_z^2/2$ ), to for rotasjon omkring de to aksene som står normalt på molekylets akse, og *to* for vibrasjonsbevegelsen langs molekylets akse, en for kinetisk energi og en for potensiell energi. I den generelle formuleringen av Mekanikken har hver partikkel i systemet to frihetsgrader for hver romlige dimensjon, en knyttet til partikkelens posisjon og en knyttet til partikkelens impuls. Dermed i alt tolv frihetsgrader for et to-atomig molekyl.

### *Kjemiske reaksjoner og likevekter*

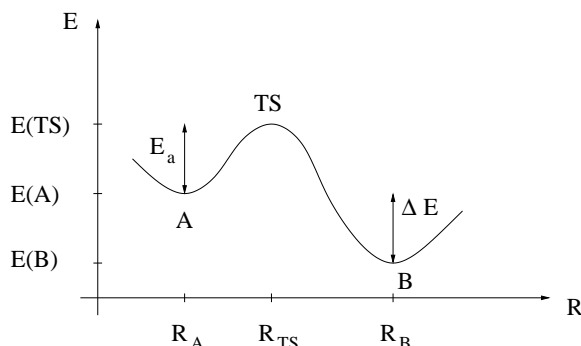
I forbindelse med kjemiske reaksjoner vil vi typisk være interessert i to forhold:

- Kinetikken: *Hvor raskt* går en kjemisk reaksjon?
- Termodynamikken: *I hvilken grad* går reaksjonen, fra reaktant(er) til produkt(er)? (Dvs, bare vi venter lenge nok...)

La oss se på en kjemisk reaksjon



Her kan  $A$  representere en eller flere reaktanter, og  $B$  kan tilsvarende representere en eller flere produkter. Systemets energi  $E$  vil typisk se ut som i figuren nedenfor, langs en eller annen *reaksjonskoordinat*  $R$ :



Her kan  $R$  eksempelvis være avstanden mellom to atomer, slik at en binding brytes når  $R$  økes fra  $R_A$  til  $R_B$ . Reaksjonen går via et (lokalt) energimaksimum, den såkalte *overgangstilstanden* ("Transition State") angitt med TS.

Reaksjonens hastighet (kinetikken) bestemmes av *aktiveringsenergien* (energibarrieren)

$$E_a = E(TS) - E(A)$$

ved at *hastighetskonstanten*  $k$  vil avhenge eksponensielt av forholdet mellom  $E_a$  og den tilgjengelige termiske energi  $k_B T$ :

$$k \sim e^{-E_a/k_B T}$$

Venter vi lenge nok, vil det innstille seg en *termodynamisk likevekt* mellom reaktant(er)  $A$  og produkt(er)  $B$ . Likevekten bestemmes av energidifferansen

$$\Delta E = E(A) - E(B)$$

ved at forholdet mellom konsentrasjonene  $[A]$  og  $[B]$  vil avhenge eksponensielt av forholdet mellom  $\Delta E$  og  $k_B T$ :

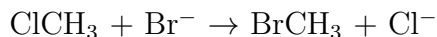
$$\frac{[A]}{[B]} = e^{-\Delta E/k_B T}$$

Kommentar: I det ovenstående refererer vi til "energien" nokså lettsindig. Vi sier f.eks. ingenting om hva slags eksperimentelle betingelser som ligger til grunn, om det er trykket eller volumet som holdes konstant osv. Slike detaljer vil jo avgjøre om det er entalpien, Helmholtz' fri energi eller Gibbs' fri energi som er den relevante energi-funksjonen i det enkelte tilfelle, jfr emner som Kjemi, Termisk fysikk og Statistisk fysikk. La oss her unngå alle slike detaljer og anta at  $E(R)$  gjenspeiler de relevante energiforholdene, både i forhold til kinetikken og termodynamikken.

#### *Kvantemekanisk modellering av kjemiske reaksjoner*

Flere strategier er mulige hvis vi ønsker å modellere en kjemisk reaksjon med kvantemekaniske metoder. Her beskrives kun *en* metode. Den går ut på å identifisere en fornuftig reaksjonskoordinat  $R$ , og deretter endre denne skrittvis, med utgangspunkt i reaktantgeometrien  $A$ . La oss illustrere metoden med et konkret eksempel (se øving 2).

Kjemisk reaksjon som ønskes modellert:



Her vil anionet  $\text{Br}^-$  ”angripe” C-atomet på ”baksiden” av C-Cl-bindingen slik at bindingen mellom C og Cl brytes mens en ny binding mellom Br og C dannes.

Reaktanten  $A$  vil være et ”kompleks” med  $\text{Br}^-$  ”koordinert” til  $\text{CH}_3\text{Cl}$ -molekylet, med en bestemt likevektsavstand  $R_A$  mellom  $\text{Br}^-$  og C. Produktet  $B$  vil være et tilsvarende kompleks, men nå med  $\text{Cl}^-$  koordinert til  $\text{CH}_3\text{Br}$ -molekylet, og med en (kortere) avstand  $R_B$  mellom Br og C.

Vi velger Br-C-avstanden som reaksjonskoordinat og endrer denne skrittvis, fra startverdien  $R_A$  til sluttverdien  $R_B$ . La skrittlengden være  $\Delta R$ .

Aller først foretas en geometrioptimering, uten føringer, av det koordinerte komplekset  $A$ . Det gir oss likevektsavstanden  $R_A$  og den tilhørende energien  $E_A$ .

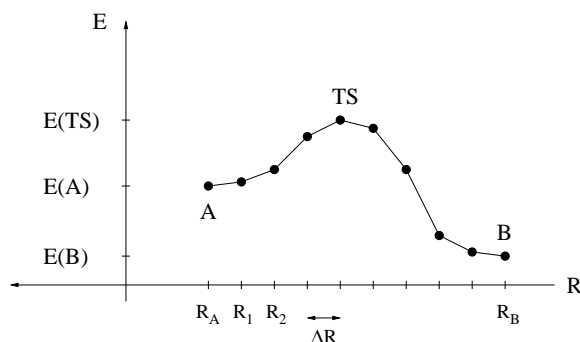
Br-C-avstanden settes deretter lik  $R_1 = R_A - \Delta R$  og holdes fast, mens resten av systemets geometri optimeres. Dette gir oss punktet  $(R_1, E_1)$  på energikurven  $E(R)$ .

Og slik fortsetter vi. I skritt nr  $n$  har vi  $R_n = R_A - n \cdot \Delta R$ , og når øvrige koordinater er optimert, får vi punktet  $(R_n, E_n)$  på energikurven. I skritt nr  $N$ , med

$$N = \frac{R_A - R_B}{\Delta R},$$

har vi  $R_N = R_A - N \cdot \Delta R = R_B$ , dvs vi har modellert oss gjennom reaksjonen fram til produktet  $B$ , som her er molekylet  $\text{BrCH}_3$ , med  $\text{Cl}^-$  koordinert til C-atomet.

Et plott av  $E$  som funksjon av  $R_j$  blir seende omtrent slik ut (avtagende  $R$  mot høyre i figuren):



Aktiveringsenergien er dermed beregnet å være

$$E_a = E(TS) - E(A)$$

mens

$$\Delta E = E(A) - E(B)$$

Vi starter og ender her i energiminima  $A$  og  $B$ , karakterisert ved en *positiv krumning* på energikurven  $E(R)$ . Mer generelt vil et energiminimum være karakterisert ved at hessianmatrisen  $\mathbf{H}$  har *bare positive egenverdier*.

Reaksjonen går via et lokalt energimaksimum  $TS$ , karakterisert ved en *negativ krumning* på energikurven  $E(R)$ . Mer generelt vil en slik overgangstilstand være karakterisert ved at hessianmatrisen  $\mathbf{H}$  har *en negativ egenverdi* (mens de resterende er positive).