

- Åpen hjemmeside: [web.phys.ntnu.no/~storneng/TFY4215-2017/TFY4215.htm](http://web.phys.ntnu.no/~storneng/TFY4215-2017/TFY4215.htm)
- Lukket eLS: Blackboard (BB), for oblig. innleveringer
- Hovedbok: P. C. Hemmer, Kvantemekanikk (PCH)
- Alternativ bok: D. J. Griffiths, Introduction to Quantum Mechanics (DJG)  
[Bransden og Joachain, Q.M.]
- Utdypende litteratur: I. Øverbøs "tillegg" (IØ)
- "Frivillige" øvinger (13 stk) på hjemmesiden. Veiledning, ikke innlevering.
- Obligatoriske øvinger på BB. Flervalgstester, pythonøving(er).
- Flervalgsprøven 10. juni.
- Skisse, innhold:
  - \* Innledning til QM
  - \* Schrödingerligningen. Bølgefunksjon. Operator. Egenverdi. Postulatene. Eksempler/Anvendelser i 1, 2 og 3D.
  - \* Numerisk løsning av SE
  - \* Atomer, molekyler. Molekylfysikk. Beregninger (kvantekjemi).
- Referansegruppe:

BFY	Martin Tømterud	marttom
MLREAL	Erlend S Kallelid	erlentak
MTFYMA	Mina Spremić	minasp

# INNLEDNING TIL Q.M.

[PCH 1; I&I]

②

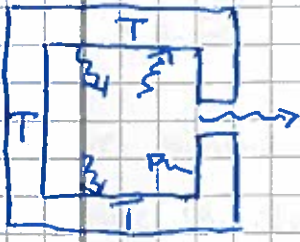
Fysikk, ca 1900:

- Newtons lover. Galileisk relativitet. [Newton, 1687]
- Termodynamikk. Statistisk mekanikk. [Thomson, 1854; Boltzmann 1875]  
(Kelvin)
- Maxwells ligninger. Interferens. Diffraksjon. Lys er bølger.  
[Maxwell, 1865; Hertz 1887]
- Materie er partikler. Atomet er elektron(e<sup>-</sup>) med negativ ladning,  
i jevnt fordelt positiv ldn.fordeling (rosinboller).  
[Thomson, 1897, NP 1906] (NP = Nobelpris)

Noen problemer, før og etter 1900:

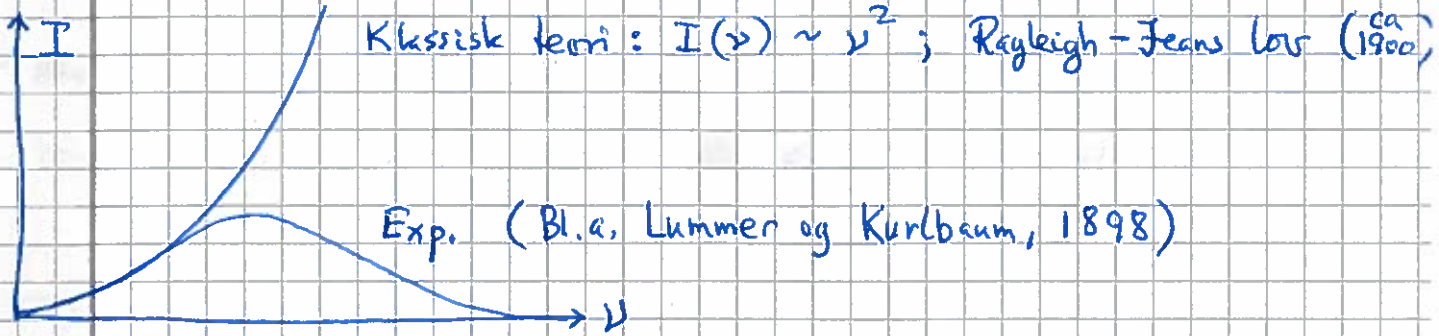
- Linijspektre: Absorpsjon og emisjon av E.M. stråling med karakteristiske bølglengder. Eks:
  - Na, gult lys,  $\lambda = 589 \text{ nm}$  (Na gasslampe) [Mellville, 1752]
  - Fraunhofer-linjer: Mørke linjer i solspekteret pga absorpsjon i atmosfæren [Wollaston, 1802; Fraunhofer 1814]
  - Balmer-serien i hydrogen: Absorpsjon ved 410, 434, 486 og 656 nm i synlig del av spekteret [Balmer, 1885]
- Galileisk relativitet holder ikke for lys. Lysfarten i vakuum er den samme i alle inertialsystem. [Michelson (NP 1907) og Morley, 1887]

• Stråling fra svart legeme:



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

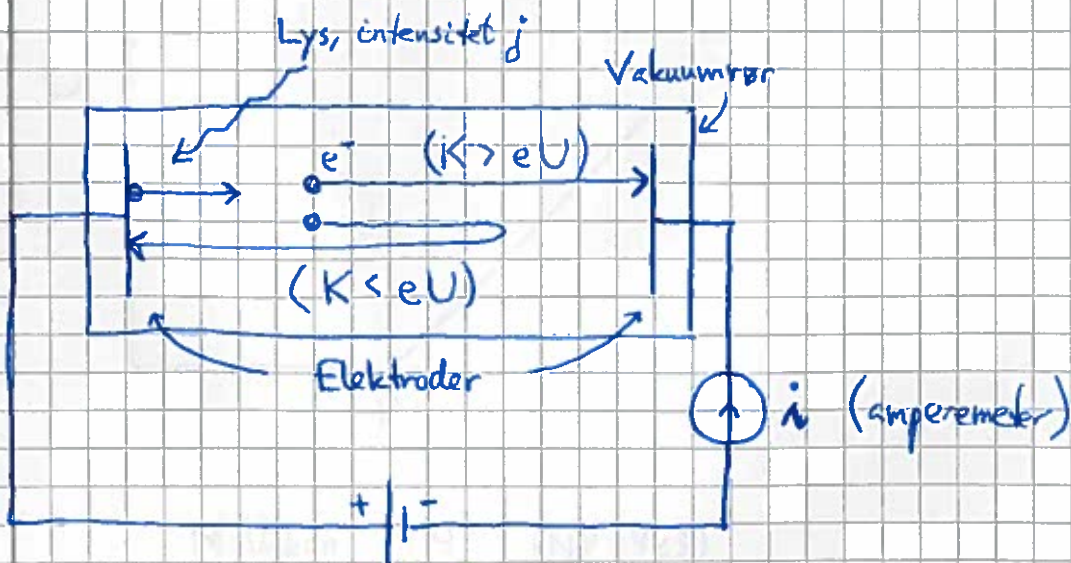
$\Rightarrow I(\nu, T)d\nu$  = utstrålt effekt pr flateenhet mellom  $\nu$  og  $\nu+d\nu$



Dvs: Klassisk teori OK for lave frekv.  $\nu$  (og høye temp.  $T$ ), men helt gal for høye  $\nu$

"Ultrafiolet katastrofen": Total energistrom  $j = \int_0^{\infty} I(\nu)d\nu \rightarrow \infty$  i klassisk teori, siden  $I \rightarrow \infty$  for  $\lambda = c/\nu \rightarrow 0$ .

• Fotoelektrisk effekt:



$U$  (motspenning):  $i = 0$  hvis  $e \cdot U \geq K_{max} = \text{max kin. energi for løsrevne elektroner}$

Exp: Hertz 1887; Lenard 1900; Millikan 1914 (NP 1923)

Klassisk el. mag: (med  $U =$  terskelspenning, dvs minste  $U$  som gir  $i = 0$ )

(4)

→  $j = c \epsilon_0 E^2$  uavh. av  $\nu \Rightarrow U$  og  $i$  uavh. av  $\nu$

→ kreves minsteenergi  $W$  (frigjøringsarbeidet, "work function") for å rive løs elektroner fra metallelektroden  
 $\Rightarrow$  vil ta litt tid for  $i > 0$  hvis  $j$  er liten

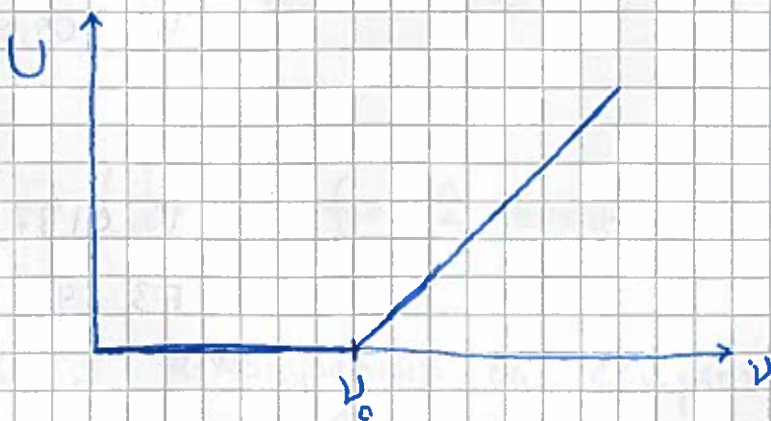
→ økende  $j$  gir økende absorbert lys-energi  $\Rightarrow$  elektronenes  $K_{\max}$  bør øke når  $j$  økes  $\Rightarrow U$  bør øke når  $j$  økes

Exp:

→  $i$  avhenger av  $\nu$ ; monokromatisk lys med  $\nu < \nu_0$  gir  $i = 0$ , uavhengig av  $j$  ( $\nu_0 =$  terskelfrekvens)

→ hvis  $\nu > \nu_0$  blir  $i > 0$  umiddelbart

→  $U$  er uavh. av  $j$ , og  $U$  avhenger av  $\nu$ :  $U = 0$  hvis  $\nu < \nu_0$  og  $U$  øker lineært med  $\nu$  hvis  $\nu > \nu_0$ .

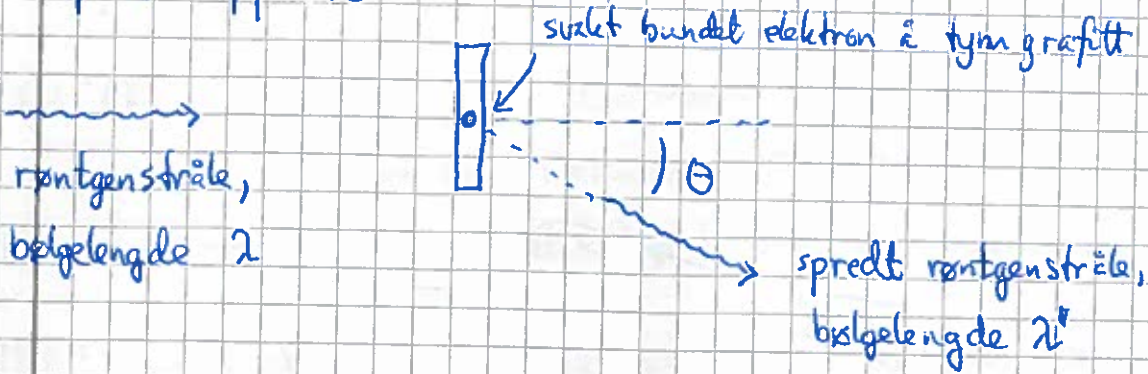


Millikan 1914 (NP 1923)

Dvs: Klassisk EM teori er (her) helt feil!

Så: Er lys (bare) bølger?

• Compton-effekten :

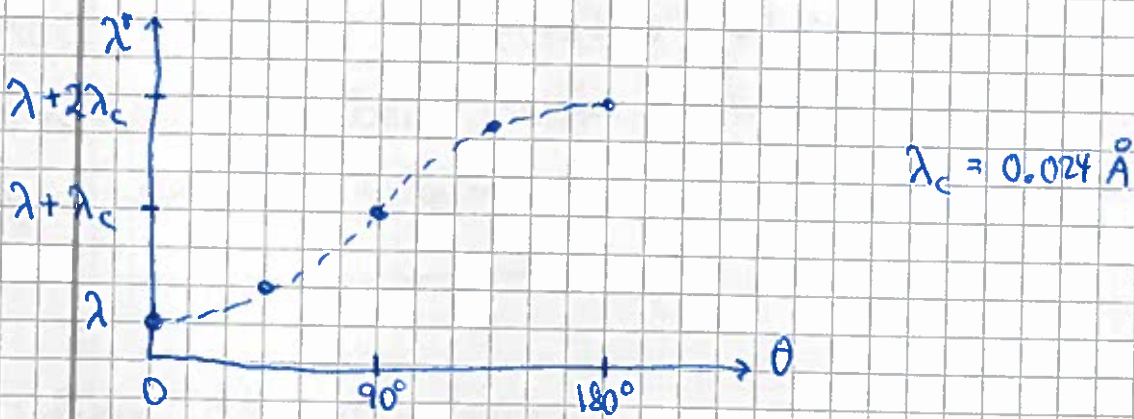


Med klassisk EM teori (Maxwell):

Oscillerende kraft  $\vec{F}(t) = -e\vec{E}(t)$  på elektronet, som settes i svingninger, med samme frekvens  $\nu$  som innkommende stråle.

⇒ forventer spredt stråle med  $\lambda' = \lambda$ , uavh. av  $\theta$ .

Exp: Compton 1923 (NP 1927)



•  $C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V$  for 2-atomige gasser :

Klassisk termodynamikk og ekvipartisjonsprinsippet gir molar varmekap.  $C_V = \frac{7}{2}R$  (pga 3 kvadr. transl. bidrag, 2 for rotasjon og 2 for vibrasjon)

Men i Exp gir  $C_V \approx 2.5R$  ved "normale" temperaturer!

## • Interferens med partikler: ⑥

1925-28: Diffraksjon av elektroner sendt mot Ni-krySTALL  
[Davisson og Thomson, NP 1937]

1961: Interferens i dobbeltspalteexp. med elektroner [Jönsson]

1989: Interferens med ett og ett elektron mot dobbeltspalte [Tonomura]

2003: Interferens med ett og ett  $C_{60}$ -molekyl ("buckyballs")  
mot diffraksjonsgitter [Zeilinger]

⇒ Elektroner, og større partikler, må ha bølgeegenskaper!

---

1900 - 1923: Teoretisk utvikling, bl.a. av  
Max Planck, Albert Einstein, Arthur Compton, Niels Bohr  
og Louis de Broglie.

---

## Stråling fra svart legeme

Plancks kvantehypotese (1900; NP 1918):

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

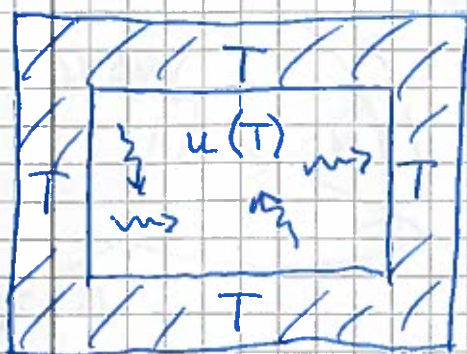
Dvs: Strålingsenergien, for gitt  $\nu$ , er kvantisert.

Plancks motivasjon: Resulterer i utstrålt effekt pr flate-  
og frekvensenhet,

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

som stemmer med exp. hvis  $h \approx 6.6 \cdot 10^{-34}$  Js; Plancks konstant

# Utleiing av Plancks strålingslov:



Hulrom i termisk likevekt, fylt med E.M. energi  $u(T)$  pr volumenet, pga akselererte (vibrerende) ladninger i veggene.

$$u(T) = \int du = \int_0^{\infty} d\nu \frac{du}{d\nu} \quad (\text{eller: } \int_0^{\infty} d\lambda \frac{du}{d\lambda})$$

$$\frac{du}{d\nu} = \frac{d(U/V)}{d\nu} = \frac{1}{V} \frac{dU}{d\nu} = \frac{1}{V} \frac{d(N \cdot \langle E \rangle)}{d\nu} = \frac{\langle E \rangle}{V} \frac{dN}{d\nu}$$

$\langle E \rangle$  = midlere energi pr svingemode (tilstand)

$dN$  = antall tilstander mellom  $\nu$  og  $\nu + d\nu$

$\frac{dN}{d\nu}$  = tilstandstettheten ("density of states")

Anta volum  $V = L^3$  og stående EM bølger med bølgelengder slik at

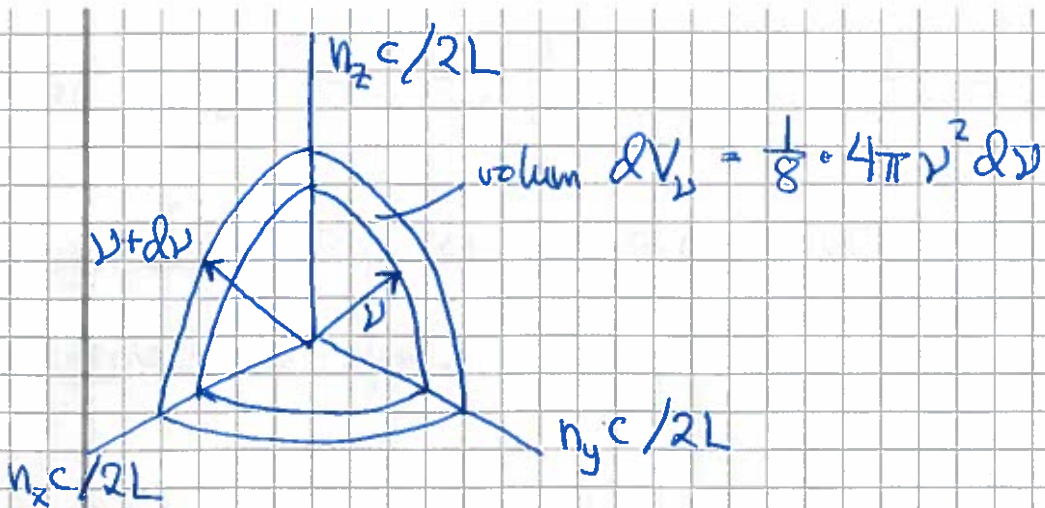
$$k_i = n_i \cdot \frac{\pi}{L} \quad ; \quad i = x, y, z \quad ; \quad n_i = 1, 2, 3, \dots$$

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

$$\Rightarrow \nu = c/\lambda = ck/2\pi = \frac{c}{2L} \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

dis: tillatte frekvenser (tilstander) gitt ved punkter i "+++"-oktanten i et "rom" med akser

$$n_x c/2L, \quad n_y c/2L \quad \text{og} \quad n_z c/2L$$



Her har vi 1 frekvensverdi pr volum  $\left(\frac{c}{2L}\right)^3$ , samt 2 uavhengige polarisasjonsretninger for hver frekvensverdi

Dvs: 
$$\frac{dN}{dV_\nu} = \frac{2}{\left(\frac{c}{2L}\right)^3} = \frac{16V}{c^3}$$

$$\Rightarrow \frac{dN}{\frac{1}{2}\pi \nu^2 d\nu} = \frac{16V}{c^3} \Rightarrow \frac{dN}{d\nu} = \frac{8\pi V \nu^2}{c^3}$$

Merk: Denne tilstandstettheten  $\left(\frac{dN}{V \cdot d\nu} = \frac{8\pi \nu^2}{c^3}\right)$  har ingenting med kvantemekanikk å gjøre. Vi har essensielt bare brukt klassiske grensebetingelser for  $\vec{E}$ -feltet i grenseflaten mellom hulrommet (vakuum) og veggene.

Plancks kvantehypotese er imidlertid helt avgjørende for  $\langle E \rangle$ , midlere energi pr tilstand.

Klassisk fysikk gir:  $\langle E \rangle = 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T = k_B T$ ,

fordi  $u = u_E + u_B = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2\mu_0} B^2$ , dvs to uavh. kvadr. bidrag til energien pr svingemodus. Og det klassiske ekvipartisjonsprinsippet sier:  $k_B T/2$  pr kvadr. frihetsgrad



$$\text{Dermed: } \frac{du}{d\nu} = \frac{\langle E \rangle dN}{V d\nu} = \frac{8\pi k_B T \nu^2}{c^3}; \text{ som er } \textcircled{9}$$

Rayleigh-Jeans lov, og som gir  $u(T) = \int_0^{\infty} d\nu \frac{du}{d\nu} = \infty$ ,  
ultrafiolett katastrofen.

Med Plancks kvanthypotese, kombinert med statistisk mekanikk:

$$\langle E \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} E_n \cdot p_n \quad ; \quad E_n = nh\nu \quad ; \quad p_n = \frac{e^{-E_n/k_B T}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/k_B T}}$$

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \cdot h\nu\beta} \quad ; \quad \beta = 1/k_B T \quad (Z = \text{partisjonsfunksjonen})$$

$$= 1 + x + x^2 + x^3 + \dots \quad (x = e^{-h\nu\beta})$$

$$= \frac{1}{1-x} = (1 - e^{-h\nu\beta})^{-1}$$

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-\beta E_n} = \frac{1}{Z} \left( -\frac{d}{d\beta} \right) \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = -\frac{1}{Z} \frac{dZ}{d\beta}$$

$$= -(1 - e^{-h\nu\beta}) \cdot (-1) \cdot (1 - e^{-h\nu\beta})^{-2} \cdot (-e^{-h\nu\beta}) \cdot (-h\nu)$$

$$= + \frac{e^{-h\nu\beta} \cdot h\nu}{1 - e^{-h\nu\beta}} = \frac{h\nu}{e^{h\nu\beta} - 1}$$

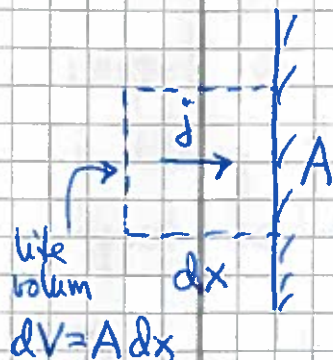
$$\text{Dermed: } \frac{du}{d\nu} = \frac{\langle E \rangle dN}{V d\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1};$$

som er Plancks strålingslov, og som gir

$$u(T) = \int_0^{\infty} d\nu \frac{du}{d\nu} = \alpha \cdot T^4, \text{ med } \alpha = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^3}$$

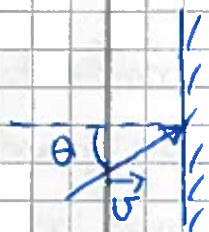
Herfra er det kort vei til utstrålt effekt gjennom (10)  
 en liten åpning i veggen,  $I(\nu, T)$ , og total energistrøm  
 $j(T) = \int_0^\infty d\nu \frac{dj}{d\nu} = \int_0^\infty d\nu I(\nu, T) = \sigma T^4$ ; Stefan-Boltzmanns lov

Vi lar  $A$  være arealet av en liten åpning i veggen:



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

Bare halvparten av strålingen går mot høyre!



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

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

$$\Rightarrow \langle v_x \rangle = c \cdot \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \cdot \cos \theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \cdot \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta} = c \cdot \frac{2\pi \cdot 1/2}{2\pi \cdot 1} = \frac{c}{2}$$

$$\Rightarrow j(T) = \frac{1}{2} u \cdot \frac{c}{2} = \frac{c}{4} u(T)$$

$$\Rightarrow j(T) = \sigma T^4 \quad \text{med} \quad \sigma = \frac{c}{4} \alpha = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^2}$$

(Stefan-Boltzmanns lov)

$$\approx 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$$

$$\text{og} \quad I(\nu, T) = \frac{c}{4} \cdot \frac{du}{d\nu} = \frac{2\pi \nu^2}{c^2} \cdot \frac{h\nu}{e^{h\nu/k_B T} - 1}$$

# Fotoelektrisk effekt

(11)

Einstein (1905; NP 1921) fulgte opp Plancks kvantehypotese, og "slo fast" at lys-energien kommer i kvantiserte posisjoner,  $E = h\nu$ , med samme  $h$  som utført av Planck. Dus, lys må betraktes som partikler, i tillegg til dets bølgenatur. (Newton mente også at lyset bestod av partikler!)

Det er tilstrekkelig til å forklare fotoelektrisk effekt:

Et elektron i metallelektroden kan bare absorbere hele energipakken  $h\nu$ . (Liten sannsynlighet for å absorbere mer enn ett "foton".)

⇒ Løsrivelse krever  $h\nu \geq W = \text{frigjøringsarbeidet}$

~~Elektronets~~ Elektronets kinetiske energi:  $K = h\nu - W$  (pga energibevarelse)

⇒ Må ha  $\nu > \nu_0 = W/h$  (terskel frekvens, grensefrekvens) for å få  $K > 0$ , og dermed mulighet for strøm i kretsen.

Må etablere forskjell i pot. energi mellom elektrodene lik  $h\nu - W$  for å sikre null strøm

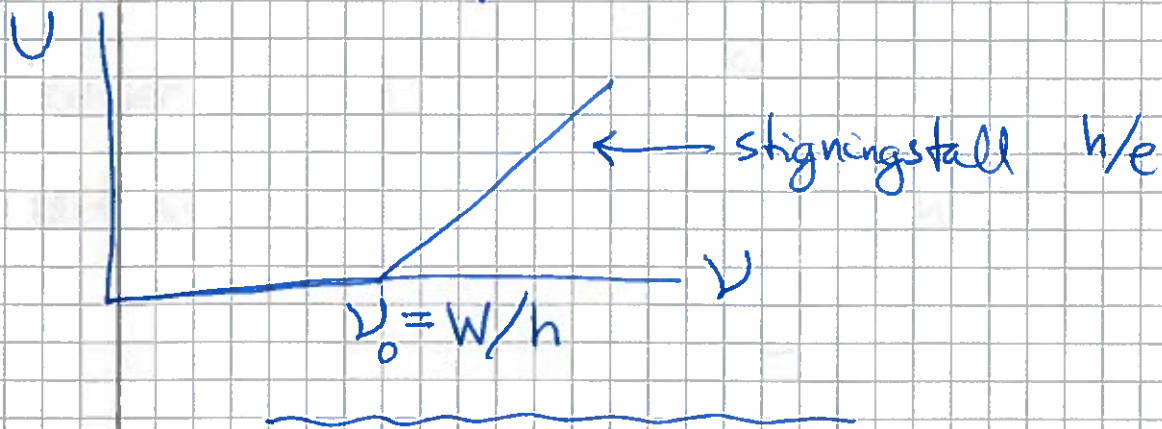
⇒ Terskelspanning  $U$  gitt ved  $eU = h\nu - W$

ders

$$U = \frac{h}{e} \nu - \frac{W}{e}, \text{ som}$$

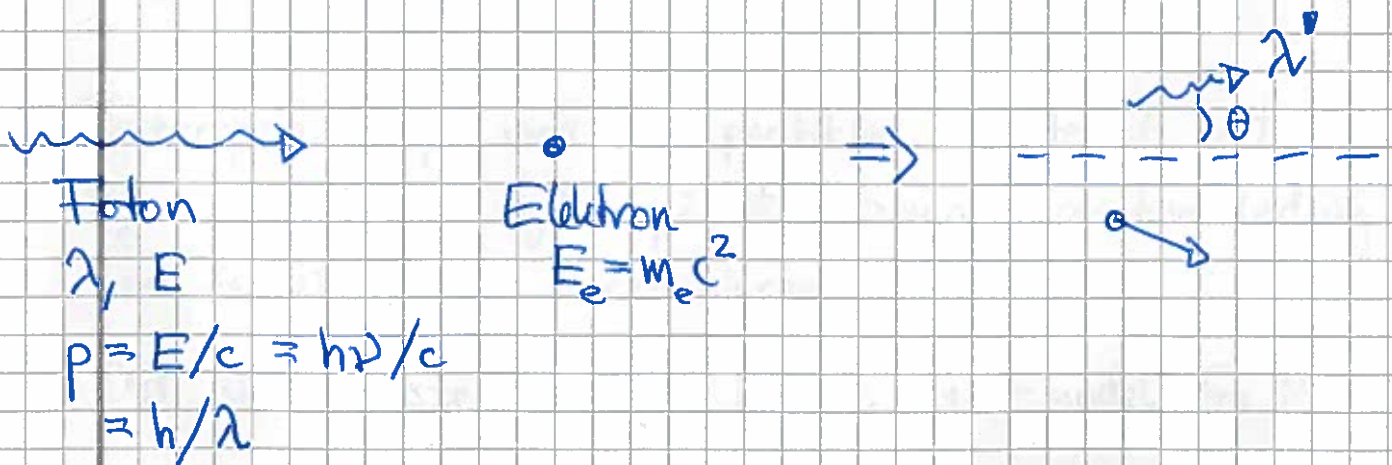
(12)

stemmer med eksperimentene:



## Comptoneffekten

Compton brukte Planck og Einsteins partikkelbilde av EM stråling til å forklare sine egne exp. resultater:  
( $\Rightarrow$  NP 1927)



Einsteins rel.teori, med impuls- og energibevarelse, gir

$$\lambda'(\theta) = \lambda + \lambda_c (1 - \cos\theta); \quad \lambda_c = \frac{h}{m_e c} \approx 0.024 \text{ \AA}$$

som stemmer med eksperimentene.

Einsteins hypotese var bekræftet: Lys har både bølge- og partikkelnatur!

(13)

Bølger:  $\lambda$ ,  $\nu = c/\lambda$

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

## Bohrmodellen

Bakgrunn for Bohrs ideer/postulater omkring 1913:

- Balmer-serien for H:  $\frac{1}{\lambda_n} = R \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$ ;  $n=3,4,5,6$   
(synlig område)  
med  $R \approx 10^7 \text{ m}^{-1}$

- Rutherford's exp. med  $\alpha$ -partikler ( $\text{He}^{2+}$ ) mot tynn metallfolie tydet på at atomenes positive ladning var samlet i en liten kjerne (1911).

Dvs, ikke konsistent med Thomson's atom-modell fra 1897

- Plancks kvantehypotese og Einsteins forklaring av fotoelektrisk effekt, som viste/antydte at strålingsenergi absorberes og emitteres i enheter av  $h\nu = hc/\lambda$  ("fotoner").

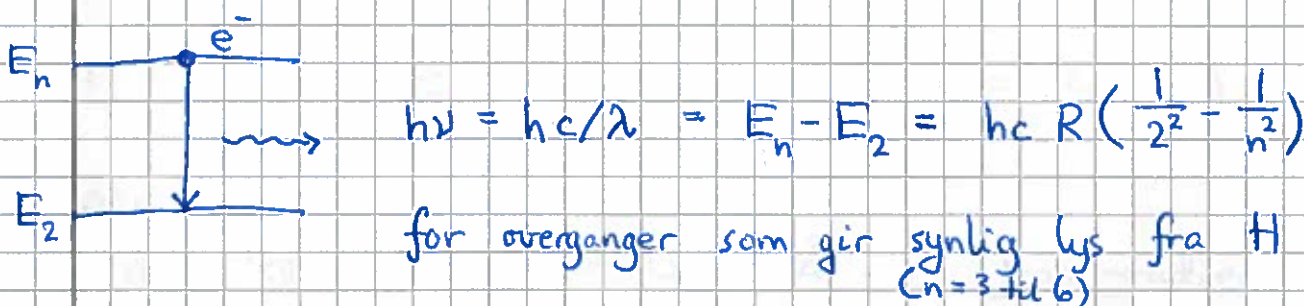
# Bohrs postulater:

1. Ideen om stasjonære tilstander, med bestemte energier.

Med klassisk teori vil et elektron i (f.eks.) H-atomet være akselerert i  $\vec{E}$ -feltet fra kjernen, og dermed stadig miste energi i form av utsendt EM stråling. Bohr antok at utstråling (på en eller annen måte) er forhindret.

2. Ideen om kvantesprang.

Bohr antok at elektronet kunne gjennomgå overganger mellom diskrete, stasjonære energitilstander via absorpsjon og emisjon av et foton:



Dette antyder energinivåer i H-atomet:

$$E_n = -hcR/n^2 \approx - \frac{6.6 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 10^7 / 1.6 \cdot 10^{-19}}{n^2} \text{ eV}$$

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

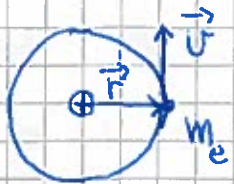
3. Elektronet går i klassiske sirkelbaner rundt kjernen. (Feil)

N2 med  $F = e^2/4\pi\epsilon_0 r^2$  og  $a = v^2/r$  gir da

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

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

4. Elektronets dreieimpuls er kvantiseret.



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

Bohr foreslo  $L = n\hbar$  ( $n=1, 2, 3, \dots$ ) (Feil)

med  $\hbar = h/2\pi \approx 1.05 \cdot 10^{-34}$  Js ("Reduseret" Plancks konst.)

Dette gir

$$(r m_e v)^2 = (n\hbar)^2 \quad \text{med} \quad v^2 = e^2 / 4\pi\epsilon_0 m_e r$$

dvs baner med radius

$$r_n = n^2 \cdot \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = n^2 \cdot a_0 \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

der

$$a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / m_e e^2 \approx 0.529 \text{ \AA} \quad \text{er Bohr-radiusen}$$

Energiværdier:

$$E_n = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} = -\frac{m_e e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2}$$

Hvilkeenergien er  $m_e c^2$ , og vi ser at

$$E_n = -m_e c^2 \cdot \frac{e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 c^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{1}{2} \alpha^2 m_e c^2 \cdot \frac{1}{n^2}$$

med finstrukturkonstanten

$$\alpha = e^2 / 4\pi\epsilon_0 \hbar c \approx 1/137$$

Sammenligning med Balmer's formel, som antyder

$$E_n = -hcR/n^2, \text{ gir nå } R = m_e e^4 / 8\epsilon_0^2 h^3 c \approx 10^7 \text{ m}^{-1},$$

Som stemmer med Balmer's eksperimenter!

Bohrs modell er langt på vei riktig (NP 1922), men: (16)

- Fungerte ikke så bra på andre atomer enn H.
- Selv om  $L$  er kvantisert og prop. med  $\hbar$ , er  $L=0$  i grunnstilstanden (dvs: laveste energitilstand) i H.

Louis de Broglie (1923; NP 1929):

Når lys er "både bølger og partikler", bør (må?) det samme gjelde for massive partikler (elektroner etc)!

[Merk: Denne ideen kom de Broglie med før eksperimenter utførdet det samme!]

For lys:  $E = h\nu = pc$ , dvs  $p = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda}$

Tilsvarende foreslo de Broglie at massive partikler med impuls  $p$  og energi  $E$  har

bølglengde  $\lambda = h/p$  og frekvens  $\nu = E/h$

Antar vi nå stående elektronbølger i Bohrs sirkelbaner, finner vi:

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

det samme som Bohrs kvantiseringsbetingelse.