

Tidsutvikling av forventningsverdier

Fra SL følger at (så lenge $\partial \hat{A} / \partial t = 0$)

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

Hvis $[\hat{H}, \hat{A}] = 0$, er $\langle A \rangle$ en bevægelseskonstant.

Eks: Fri partikkel, $\Psi(x) = e^{ipx/\hbar}$; $\frac{d}{dt} \langle p \rangle = ?$

Nå er $\hat{H} = \hat{p}^2 / 2m$, slik at $[\hat{H}, \hat{p}] = 0$,

dvs $\langle p \rangle = p = \text{konstant}$

Klassiske bevægelsesligninger i 1D:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p}{m} ; \quad \frac{dp}{dt} = - \frac{dV}{dx} (= F)$$

I QM har vi tilsvarende lign. for $\langle x \rangle$ og $\langle p \rangle$.

Vi må regne ut $[\hat{H}, x]$ og $[\hat{H}, \hat{p}]$, med

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V} = \hat{p}^2 / 2m + V(x):$$

$$[\hat{H}, x] = \frac{1}{2m} [\hat{p}^2, x] + \underbrace{[V(x), x]}_{=0}$$

(64)

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

$$\Rightarrow \underline{\frac{d\langle x \rangle}{dt}} = \frac{i}{\hbar} \frac{1}{2m} (-2i\hbar) \langle \hat{p} \rangle = \underline{\frac{\langle p \rangle}{m}}$$

$$[\hat{H}, \hat{p}] = \frac{1}{2m} \underbrace{[\hat{p}^2, \hat{p}]}_{=0} + [V(x), \hat{p}] = [V(x), \hat{p}]$$

$$\begin{aligned}
[V(x), \hat{p}] \psi(x) &= \cancel{\frac{1}{2m}} V(x) \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \psi(x) - \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} (V(x) \psi(x)) \\
&= -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial V}{\partial x} \cdot \psi(x)
\end{aligned}$$

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

Oppsummert er dette Ehrenfests teorem:

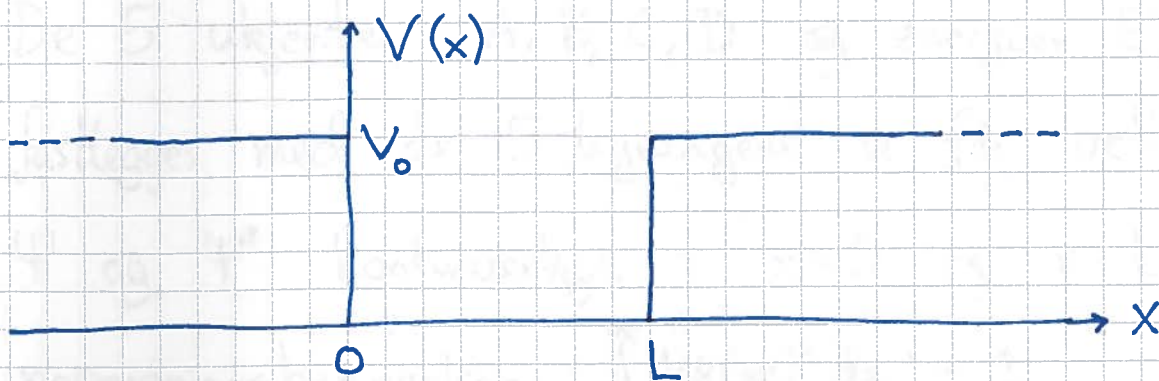
$$\boxed{\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p \rangle}{m} ; \quad \frac{d\langle p \rangle}{dt} = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle}$$

evt. i 3D:

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

Eksempler og anvendelser

Endelig potensialbrønn



$V(x) = 0$ for $0 < x < L$; $V(x) = V_0$ ellers
(Relevans: Halvledere. Nanoteknologi.)

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

$$\Rightarrow \Psi''(x) = \begin{cases} -\frac{2mE}{\hbar^2} \Psi(x) & ; \quad 0 < x < L \\ \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \Psi(x) & ; \quad \text{ellers} \end{cases}$$

Med $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ og $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$ blir bundne tilstander, med $E < V_0$, på formen

$$\Psi(x) = \begin{cases} C \sin kx + D \cos kx & ; \quad 0 < x < L \\ A e^{\kappa x} + B e^{-\kappa x} & ; \quad \text{ellers} \end{cases}$$

Må her velge $\psi(x) = A e^{\kappa x}$ for $x < 0$ (66)

og $\psi(x) = B e^{-\kappa x}$ for $x > L$, for å unngå
at $|\psi| \rightarrow \infty$ når $|x| \rightarrow \infty$.

De 5 ukjente, A, B, C, D og energien E ,
fastlegges med de 5 ligningene vi får ved å kreve
 ψ og ψ' kontinuerlige i $x=0$ og $x=L$, samt
normeringsbetingelsen $\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1$.

Gir symmetriske $\psi(x)$ med energier bestemt ved

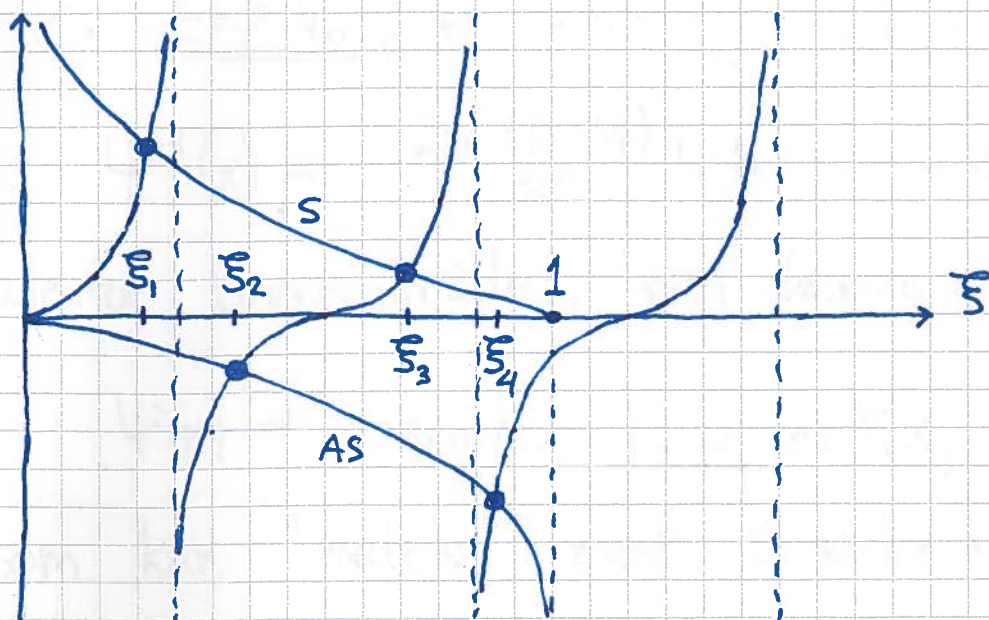
$$\tan(kL/2) = \kappa/k$$

og antisymmetriske $\psi(x)$ med energier bestemt ved

$$\tan(kL/2) = -\kappa/k$$

Disse kan ikke løses "på lukket form", men
kan framstilles grafisk. Innfører den dim.løse
størrelsen $\xi = \sqrt{E/V_0} < 1$, som gir ligningene

$$\tan\left(\xi \cdot \frac{\sqrt{2mV_0} L}{2\hbar}\right) = \begin{cases} \sqrt{1-\xi^2}/\xi & ; \text{ symm.} \\ -\xi/\sqrt{1-\xi^2} & ; \text{ antisymm.} \end{cases}$$



- Alltid minst 1 bundet tilstand
- Vekselvis S, AS, S, ... for økende energi
- Flere bundne tilstander jo dypere og bredere brønn
- Her: 4 bundne tilst. med energi $E_n = V_0 \cdot \xi_n^2$
- Merk at $|\psi|^2 > 0$ også utenfor brønnen, der $E < V$: Partikkelen kan "besøke" det klassisk forbudte området!

Hvis $E > V_0$, er

$$\psi''(x) = -\frac{2m(E-V_0)}{\hbar^2} \psi(x) = -K^2 \psi(x)$$

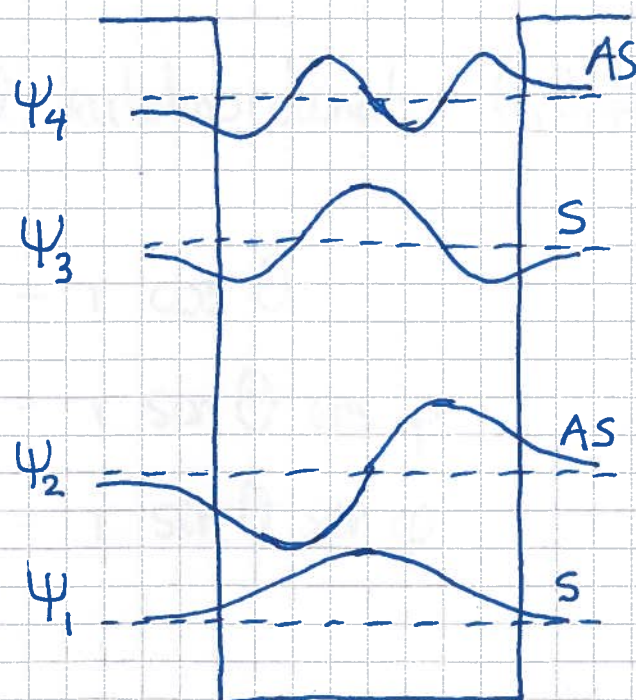
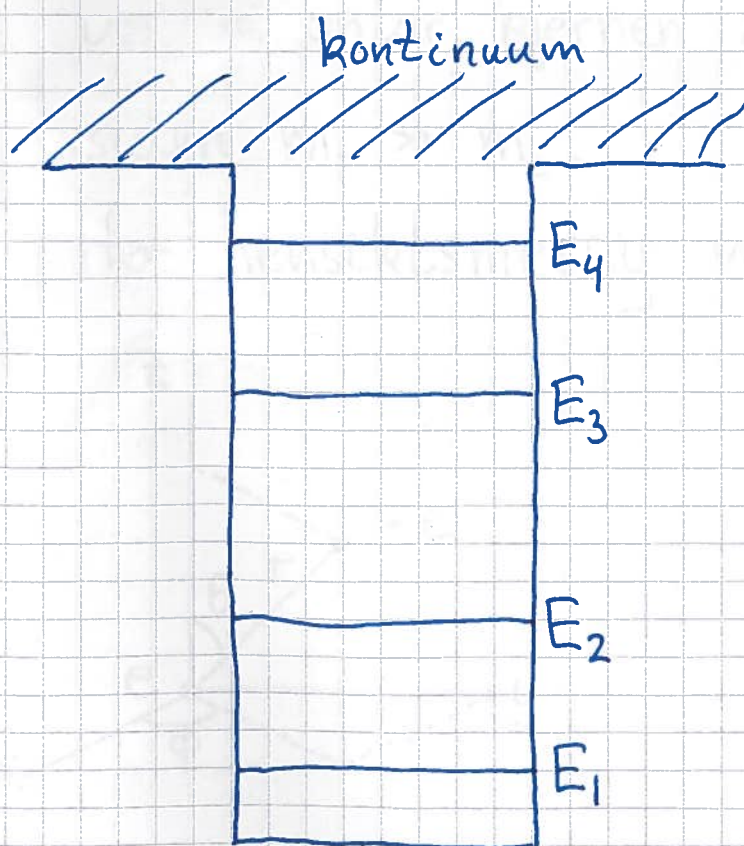
utenfor brønnområdet, med løsning

$$\psi(x) = a \sin Kx + b \cos Kx,$$

som kan "matches" med $C \sin kx + D \cos kx$

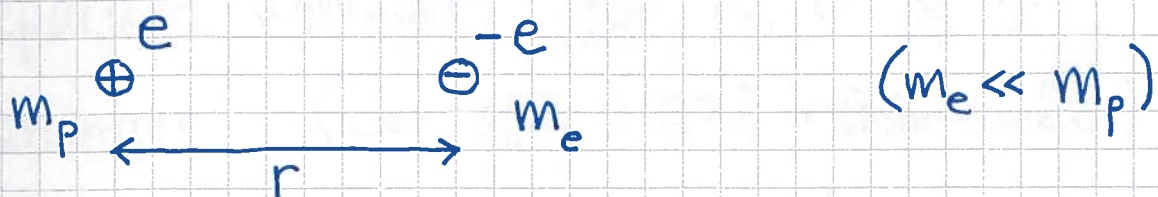
(dvs ψ og ψ' begge kontinuerlige i $x=0$ og $x=L$)

for alle verdier av $E > V_0$. Dvs, vi har et kontinuerlig energispektrum for $E > V_0$.



Coulombpotensialet

Vi gjør som Schrödinger og ser på H-atomet:



$$V(\vec{r}) = V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (\text{kulesymmetrisk})$$

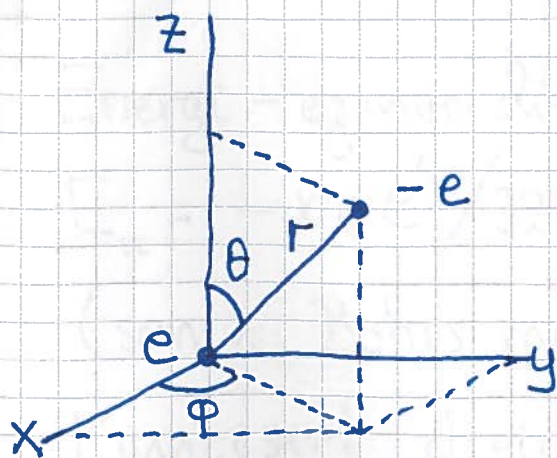
$$\text{TUSL: } \hat{H}\psi = E\psi$$

med

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Dvs, vi antar kjernen i ro; OK tilnærme siden $m_p \gg m_e$.

Her hensiktsmessig med kulekoordinater (r, θ, φ) :



$$z = r \cos \theta$$

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

Schrödinger løste TUSL; vi nøyer oss med å se nærmere på løsningen.

TUSL har produktløsninger

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

med separate ligninger for R , Θ og Φ
og løsninger (der $a_0 \approx 0.529 \text{ \AA} = \text{Bohr-radien}$)

$$R_{n\ell}(r) = e^{-r/na_0} \cdot \{\text{polynom i } r/a_0\}$$

$$\Theta_{\ell m_\ell}(\theta) = \text{polynom i } \sin \theta \text{ og/eller } \cos \theta$$

$$\Phi_{m_\ell}(\varphi) = e^{i m_\ell \varphi}$$

Dvs tre kvantetall n, ℓ, m_ℓ :

$n = 1, 2, 3, \dots$ = hovedkvantetallet

$\ell = 0, 1, \dots, n-1$ = dreieimpulskvantetallet

$m_\ell = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell$ = det magnetiske kvantetallet

Energi - egenverdier:

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

(som i Bohrs modell)

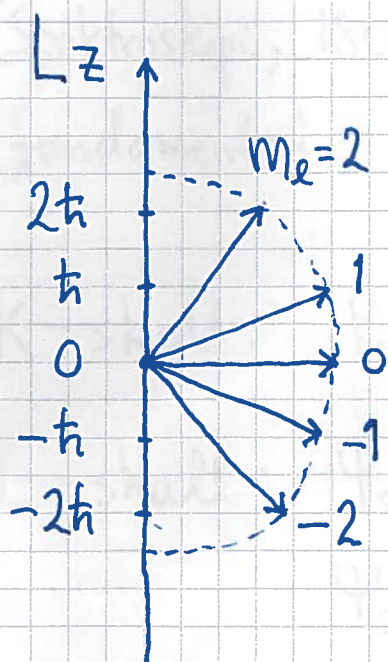
Kvantisert dreieimpuls:

$$L = |\vec{L}| = \sqrt{\ell(\ell+1)} \hbar = 0, \sqrt{2} \hbar, \sqrt{6} \hbar, \dots, \sqrt{n(n-1)} \hbar$$

Kvantisert en komponent av $\vec{L}$, her valgt (71)
i z-retning:

$$L_z = m_l \hbar = 0, \pm \hbar, \pm 2\hbar, \dots, \pm l\hbar$$

Eks: Hvis $l=2$, er $L = \sqrt{6}\hbar$, og L_z kan ha 5 ulike verdier.



Hvis H-atomet befinner seg i en gitt tilstand Ψ_{nlm_l} , betyr det at både E , L og L_z er skarpe samtidig. Da må $\hat{H}$, $\hat{L}$ og $\hat{L}_z$ kommutere innbyrdes (s.60), noe de gjør! (Så lenge V er isotrop, $V = V(r)$.)

Men: Med skarp L_z er både L_x og L_y uskarpe!

$\hat{L}_x, \hat{L}_y$ og $\hat{L}_z$ kommuterer ikke innbyrdes:

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

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

Notasjon:

(72)

n	1	2	3	4	...
skall	K	L	M	N	

Økende n $\Rightarrow$ økende utstrekning: $\langle \frac{1}{r} \rangle^{-1} = n^2 a_0$

l	0	1	2	3	4	5	...
bokstav	s	p	d	f	g	h	

(Spektroskopi, 1800-tallet: sharp, principal, diffuse, fundamental; deretter alfabetisk)

K-skall: $\psi_{100} = 1s$

L-skall: $\psi_{200} = 2s$

$\psi_{21-1}, \psi_{210}, \psi_{211} = 2p$

M-skall: $\psi_{300} = 3s$

$\psi_{31-1}, \psi_{310}, \psi_{311} = 3p$

$\psi_{32-2}, \psi_{32-1}, \psi_{320}, \psi_{321}, \psi_{322} = 3d$

Degenerasjonsgrad: $g_n =$ antall ulike tilstander

$\psi_{n\ell m_\ell}$ med lik energi E_n ; $g_1=1, g_2=4, g_3=9, \dots$

dvs $g_n = n^2$.