

Kvantemekanikkens postulat

Empirisk grunnlag for klassisk mekanikk er Newtons lover.

Empirisk grunnlag for kvantemekanikk er følgende postulat:

A. Operatorpostulat

Til en målbar størrelse i klassisk mekanikk,

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

har vi i QM en lineær operator

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

Her er

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

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

Eks: En partikkel i en dimensjon.

$$N=1. \quad \hat{q}_1 = q_1 = x, \quad \hat{p}_1 = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$$

Fysiske størrelseQM operator

$$x, y, z$$

$$\hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z$$

$$p_x, p_y, p_z$$

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \quad \text{etc.}$$

$$\vec{p}$$

$$\hat{\vec{p}} = \frac{\hbar}{i} \nabla = \frac{\hbar}{i} \left(\hat{x} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{y} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{z} \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$K = p^2/2m$$

$$\begin{aligned} \hat{K} &= \hat{\vec{p}}^2/2m = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \end{aligned}$$

$$V(\vec{r})$$

$$\hat{V} = V(\vec{r})$$

$$E = K + V$$

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

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$$

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

$$L_x = y p_z - z p_y$$

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

$$L_y = z p_x - x p_z$$

$$\hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$L_z = x p_y - y p_x$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

OSU.

B. Tilstandspostulat

(56)

Systemets tilstand er fullstendig beskrevet ved bølgefunksjonen $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N, t)$ som oppfyller ligningen

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (SL)$$

der

$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V}$ = systemets Hamiltonoperator (energioperator).

Eks: 1 partikkel i 1D boks

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

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

C. Forventningsverdi postulat

Et stort antall målinger av en fysisk størrelse F , på systemer preparert i samme tilstand Ψ , vil gi en middelværdi som nærmer seg

$$\langle F \rangle = \int \Psi^* \hat{F} \Psi dq_1 dq_2 \dots dq_N$$

Eks: 1D boks, grunntilstanden ($n=1$)

$$\Psi_1(x,t) = \psi_1(x) e^{-iE_1 t/\hbar} ; \quad \psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}$$

$$\langle x \rangle = \int_0^L \Psi_1^*(x,t) \times \Psi_1(x,t) dx$$

$$= \int_0^L x |\psi_1(x)|^2 dx = \dots = L/2$$

$$\langle p \rangle = \int_0^L \Psi_1^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \right) \Psi_1 dx$$

$$\sim \int_0^L \sin \frac{\pi x}{L} \cdot \cos \frac{\pi x}{L} dx = 0$$

(pga antisymmetrisk integrand)

D. Målepostulat

En måling av F kan bare gi som resultat en av egenverdiene f_j , dvs slik at

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

Etter måling av F , der resultatet ble f_j , har systemet i egentilstanden Ψ_j .

Dvs: Målingen påvirker systemet!

Eks: 1D boks. Anta en starttilstand

$$\Psi(x, t_0) = c_1 \Psi_1(x, t_0) + c_2 \Psi_2(x, t_0)$$

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

Hvis målingen gav (f.eks) E_2 , så er

$$\Psi(x, t) = \Psi_2(x, t) \quad \text{for } t > t_1.$$

Usikkerhet og uskarphetsrelasjoner

Standardavvik er et vanlig mål for usikkerhet i en fysisk størrelse:

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

Hensiktsmessig omskriving:

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

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

For posisjon og impuls (postulat C):

$$\langle x^n \rangle = \int \Psi^* x^n \Psi dx = \int x^n |\Psi|^2 dx$$

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

Eks: Med "gaussisk" starttilstand

$$\Psi(x, 0) = C \cdot e^{-\alpha(x-x_0)^2} \cdot e^{i p_0 x / \hbar} \quad \text{fås (øving 2)}$$

$\Delta x \cdot \Delta p = \hbar/2$, som er minste teoretiske verdi for uskarphetsproduktet $\Delta x \cdot \Delta p$.

For to vilkårlige fysiske størrelser A og B , (60)
med QM operatorer $\hat{A}$ og $\hat{B}$, kan en vise at

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

der $[\hat{A}, \hat{B}] \stackrel{\text{def}}{=} \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ = kommutatoren
mellom $\hat{A}$ og $\hat{B}$.

Eks: $\hat{A} = \hat{x} = x$, $\hat{B} = \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}$. Vi beregner
 $[\hat{x}, \hat{p}]$ ved å la den virke på en funksjon $\Psi(x)$.

$$\begin{aligned} [\hat{x}, \hat{p}] \Psi(x) &= x \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \Psi(x) - \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} (x \Psi(x)) \\ &= \frac{\hbar}{i} x \frac{d\Psi}{dx} - \frac{\hbar}{i} \Psi - \frac{\hbar}{i} x \frac{d\Psi}{dx} = i\hbar \Psi(x) \end{aligned}$$

Dvs, $[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$, som gir

$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{1}{2} \cdot |\langle i\hbar \rangle| = \hbar/2$, som er
Heisenbergs uskarphetsrelasjon.

Merk: Hvis $[\hat{A}, \hat{B}] = 0$, er $\Delta A \cdot \Delta B \geq 0$,
dvs det er (teoretisk) mulig å måle både

A og B helt nøyaktig, samtidig. Eks: $[x, \hat{p}_y] = 0$
 $\Rightarrow x$ og p_y kan måles nøyaktig samtidig

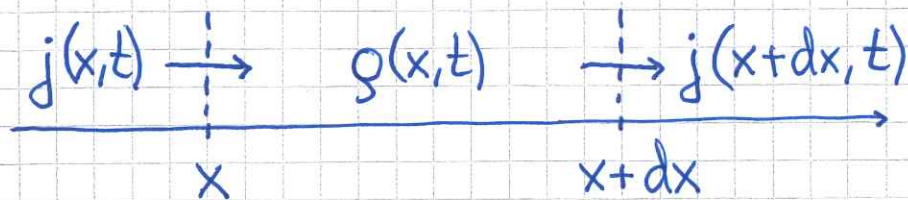
(61)

Sannsynlighetsstrøm og -bevarelse

Sanns. tetthet: $g(x,t) = |\Psi(x,t)|^2$, med enheten
 $[g] = 1/m$ i 1D. ($1/m^3$ i 3D)

Normering: $\int_{-\infty}^{\infty} g(x,t) dx = 1$

Hvis g endrer seg et sted, må det skyldes en netto strøm (inn eller ut) av sannsynlighet her:



Sanns. strøm ved pos. x ved tid t : $j(x,t)$,
 med enhet $[j] = [\text{sanns.}/\text{tid}] = 1/s$ i 1D.
 ($\frac{\text{sanns.}}{\text{tid} \cdot \text{flate}}$ i 3D, enhet $1/s \cdot m^2$)

Sanns. bevarelse er nå uttrykt via en såkalt
kontinuitetsligning for sannsynlighet:

$$\boxed{\frac{\partial g}{\partial t} + \frac{\partial j}{\partial x} = 0} \quad 1D$$

(Vi har tilsvarende kont.lign. for ladning i
 elektromagnetisme, for masse i hydrodynamikk, etc.)

Det er "rett fram" å vise at SL,
 $i\hbar \partial \Psi / \partial t = \hat{H} \Psi$, med $g = \Psi^* \Psi$ gir
 sanns. bevarelse, med sanns. strøm

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

Eks 1: Stasjonær tilstand i 1D boks; $j_n = ?$

Løsn: $\Psi_n(x,t) = \sqrt{2/L} \sin(n\pi x/L) \exp(-iE_n t/\hbar)$

Det som står inni [...] er rent imaginært $\Rightarrow j_n = 0$

Som ventet: Ingen netto strøm knyttet til stående bølger.

Eks 2: Fri partikkel, $\Psi(x,t) = e^{ikx} \cdot e^{-iEt/\hbar}$.

Løsn: $\partial \Psi / \partial x = ik \cdot \Psi$

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

Som ventet. (Her ble $[j] = \text{m/s}$ fordi vi brukte en dimensjonsløs Ψ .)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Oppsummert er dette Ehrenfests teorem:

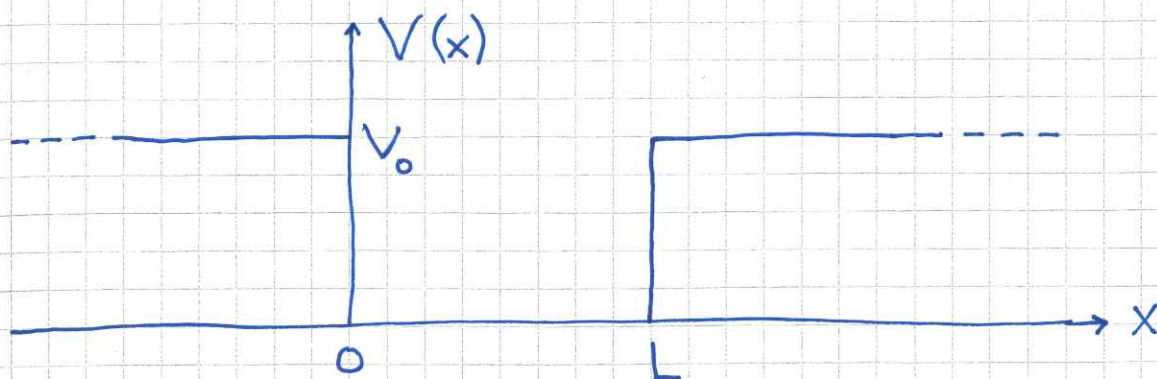
$$\boxed{\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{\langle p \rangle}{m} ; \quad \frac{d\langle p \rangle}{dt} = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle}$$

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 anvendelserEndelig potensialbrønn

[YF 40.3]



$V(x) = 0$ 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

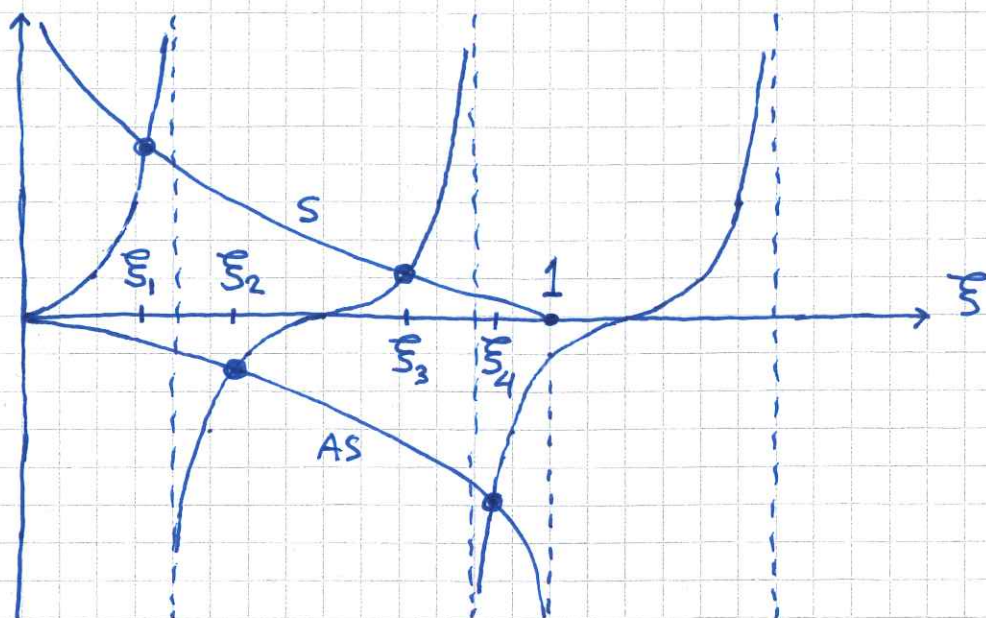
$$\tan(kL/2) = \kappa/k$$

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

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

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

(68)

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

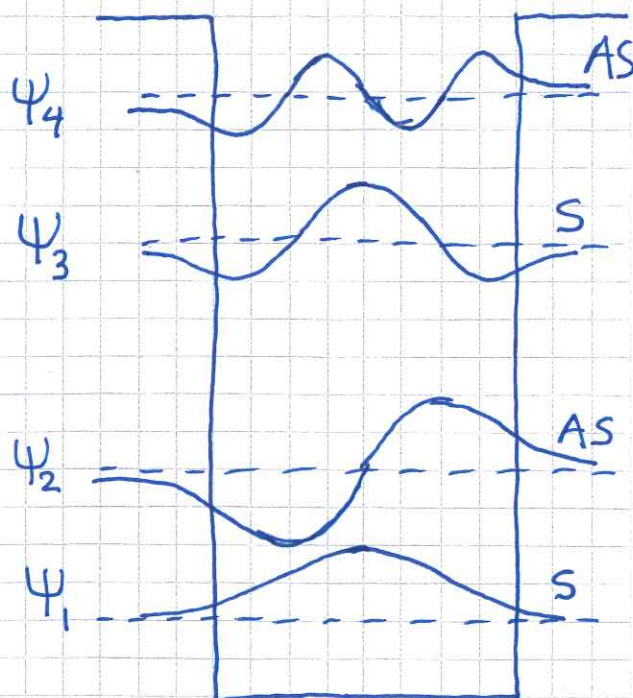
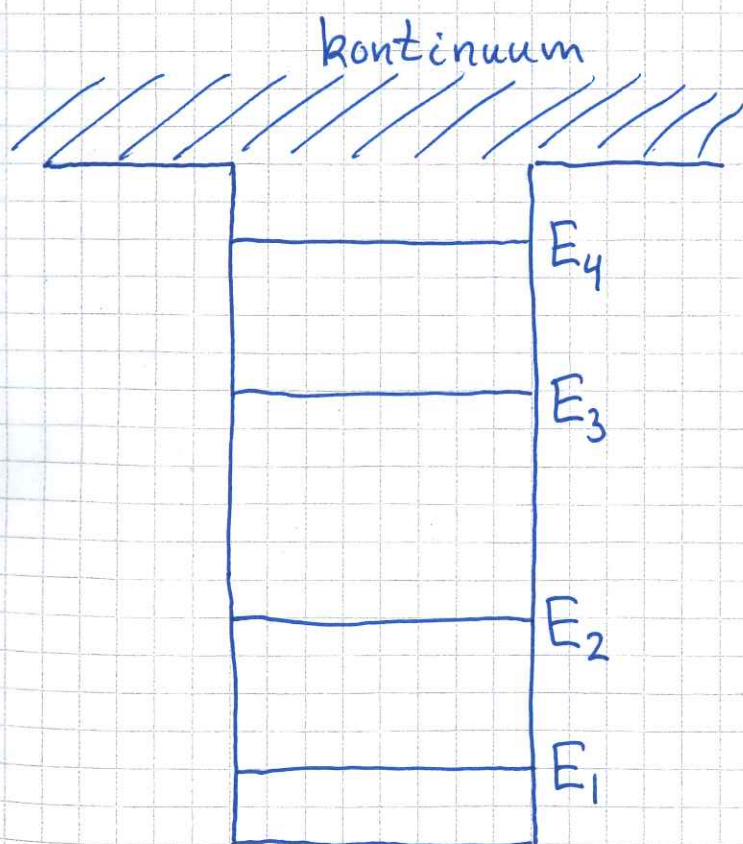
utenfor brønnområdet, med løsning

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

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 $E > V_0$.

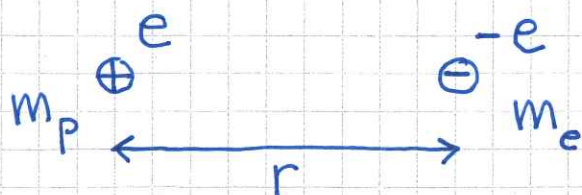


Coulombpotensialet

[OS 8.1] [YF 41.3]

(69)

Vi gjør som Schrödinger og ser på H-atomet:



$$(m_e \ll m_p)$$

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

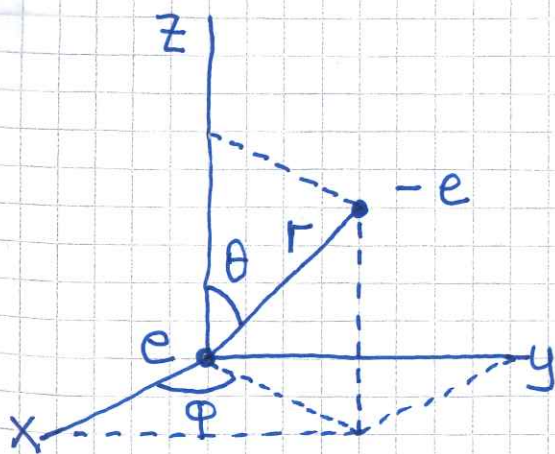
$$\text{TUSL: } \hat{H}\psi = E\psi$$

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 tilnærming 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 $a_0 \approx 0.529 \text{ \AA} = \text{Bohr-radien}$)

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

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

$$\Phi_{m_l}(\varphi) = e^{im_l \varphi}$$

Dvs tre kvantetall n, l, m_l :

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

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

$m_l = 0, \pm 1, \dots, \pm l$ = 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:

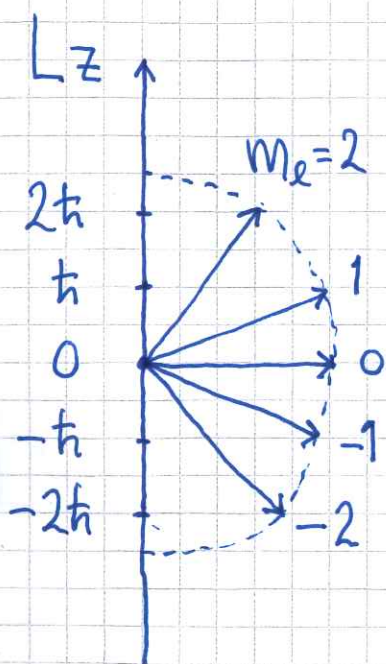
$$L = |\vec{L}| = \sqrt{l(l+1)} \hbar = 0, \sqrt{2} \hbar, \sqrt{6} \hbar, \dots, \sqrt{n(n-1)} \hbar$$

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	...
bokstave	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 $g_n = n^2$.