

Noter til KM1 og KM2 på KU (Kvantemekanik 1 og 2)

Nikolai Plambeck Nielsen, LPK331. Version 1.2

Indhold

I	Kvant 1	5
1	Bølgefunktionen	5
1.1	Schrödingerligningen	5
1.2	Den statistiske fortolkning	5
1.3	Sandsynligheder	6
1.3.1	Diskrete variable	6
1.3.2	Kontinuerte variable	7
1.4	Normalisering	7
1.5	Impuls og operatorer	8
1.5.1	Ehrenfests teorem og den hurtige metode til at regne forventningsværdier	8
1.6	Usikkerhedsprincippet	9
2	Den tidsuafhængige Schrödingerligning	10
2.1	Stationære tilstande	10
2.1.1	Resultater fra problem 2.1 og 2.2	11
2.2	Den uendelig potentialbrønd	12
2.3	Den harmonisk oscillator	13
2.4	Den fri partikel	16
2.5	Deltafunktionspotentialet	17
2.5.1	Bundne og ubundne tilstande	17
2.5.2	Deltafunktionsbrønden	18
2.6	Den endelige potentialbrønd	20
3	Formalisme	23
3.1	Notation	23
3.1.1	Egenskaber ved indre produkter	23
3.1.2	Primære grunde til at bruge Diracnotation	24
3.1.3	Typer af baser	24
3.1.4	Repræsentation af en ket i en ortonormal basis	24
3.1.5	Repræsentation af en operator i en ortonormal basis	25
3.1.6	Eksempler	25
3.1.7	Ændring af repræsentation af en ket	25
3.1.8	Ændring af repræsentation af en operator	25
3.1.9	Positionsbasen og impulsbasen	26
3.2	Observerbare størrelser og Hermitiske operatorer	26
3.3	Bestemte tilstande	26
3.4	Egenfunktioner til hermitiske operatorer	27
3.4.1	Diskrete spektra	27
3.4.2	Kontinuerte spektra	27
3.5	Generaliseret statistisk fortolkning	28
3.6	Usikkerhedsprincippet	28
3.7	Den mindst-usikre bølgepakke	29
3.8	Den tidsligt afledte af en operators forventningsværdi	29

4	Kvant i 3D	30
4.1	Kommuterende operatorer	30
4.2	Schrödinger i 3D	30
4.2.1	Separation af de variable	30
4.2.2	Symmetribetragtninger	31
4.3	Impulsmoment	31
4.3.1	L-operatorene, andre former	32
4.4	Brint og den radiale ligning	33
4.5	Brint	33
4.5.1	Tilladte værdier af kvantetallene	35
4.5.2	Hydrogens spektrum	36
4.6	Spin	36
4.6.1	Spin $1/2$	37
4.6.2	Elektroner i et magnetfelt	37
II	Kvant 2	39
5	Tidsuafhængig perturbationsteori	39
5.1	Ikkeudartet perturbationsteori	39
5.2	Udartet perturbationsteori	39
6	Tidsafhængig perturbationsteori	40
7	Variationsregning	40
8	WKB-approksimation	41
8.1	Klassiske område	41
8.2	Ikkeklassisk område	41
III	Appendiks	42
9	Kommutatoralgebra	42
10	Tilladte værdier for kvantetal	42
11	(u)lige funktioner og deres bestemte integraler	43
12	Sfæriske harmonier, Laguerrepolynomier, radiale bølgefunktioner	44

Introduktion, Kvant1 noter

Her er mit notesæt til Kvant1. Vi har brugt bogen »Introduction to Quantum Mechanics« af David J Griffiths (jeg har selv 2. udgave, Cambridge Press), samt diverse noter, skrevet af Anders Sørensen. Og så også lige en note om Diracnotation af Andrzej Jarosz. Pensum løber over de første 4 kapitler, men gennemgangen af 4. kapitel er struktureret anderledes end i bogen. Dette er Anders' valg, og jeg følger da dette. Det 4. kapitel er også skrevet ret hastigt, her 2 dage inden eksamen, så hvis det ikke er helt så godt, så må I undskylde. Hvis det er fantastisk, så hurra da for det. Jeg håber ikke det sker igen. God arbejdslyst!

Introduktion, Kvant2 formelsamling

Jeg havde egentlig ikke tænkt mig at skrive noter til Kvant2, men en del inde i kurset så jeg, at der ikke var så mange formler vi brugte, men jeg gad ikke lede gennem bogen hele tiden, så jeg besluttede mig for at skrive en lille formelsamling til kurset. Pensum er kapitel 6,9,7,8 (i den rækkefølge), men jeg har ikke skrevet noget til kapitel 8 (WKB-approksimationen) idet der ikke stilles nogen opgaver til dette i eksamensættene, og jeg har valgt at prioritere AnalMek-oplæsningen lidt højere. Du må *meget* gerne skrive dette afsnit. Bare download .tex-filerne, skriv løs og upload på psi.nbi.dk

Fundamentale ligninger

Schrödingerligningen	$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$
Tidsuafhængige Schrödingerligning	$\hat{H}\psi = E\psi, \quad \Psi = \psi e^{-iEt/\hbar}$
Hamiltonoperator	$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$
Impulsoperator	$\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$
Tidsafhængighed af forventningsværdi	$\frac{d\langle\hat{Q}\rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar}\langle[\hat{H}, \hat{Q}]\rangle + \left\langle\frac{\partial\hat{Q}}{\partial t}\right\rangle$
Generaliseret usikkerhedsrelation	$\sigma_A\sigma_B \geq \left \frac{1}{2i}\langle[\hat{A}, \hat{B}]\rangle\right $
Heisenbergs usikkerhedsrelation	$\sigma_x\sigma_p \geq \hbar/2$
Kanonisk kommutator	$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$
Angulært moment	$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \quad [L_y, L_z] = i\hbar L_x, \quad [L_z, L_x] = i\hbar L_y$
Paulimatricer	$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$

Fundamentale konstante

Plancks (reducerede) konstant	$\hbar = h/2\pi$	$=$	$1.05457 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
		$=$	$6.58212 \cdot 10^{-16} \text{ eV s}$
Plancks oprindelige konstant	h	$=$	$6.62607 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
		$=$	$4.13567 \cdot 10^{-15} \text{ eV s}$
Lysets hastighed	c	$=$	$2.99792 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
Elektronmasse	m_e	$=$	$9.10938 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Protonmasse	m_p	$=$	$1.67262 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Elementarladning	e	$=$	$1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Vakuumpermittivitet	ϵ_0	$=$	$8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J m}$
Boltzmannkonstanten	k_B	$=$	$1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
Elektronvolt	$1 \text{ eV} = e \cdot 1 \text{ V}$	$=$	$1.60218 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

Hydrogenatomet

Finstrukturkonstanter	α	$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$	$= 1/137.036$
Bohrradius	a	$= \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\hbar}{\alpha m_e c}$	$= 5.29177 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
Bohrenergier	E_n	$= -\frac{m_e e^4}{2(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$	$= \frac{E_1}{n^2} \text{ (} n = 1, 2, 3, \dots \text{)}$
Bindingsenergi	$-E_1$	$= \frac{\hbar^2}{2m_e a^2} = \frac{\alpha^2 m_e c^2}{2}$	$= 13.6057 \text{ eV}$
Grundstadiet	ψ_0	$= \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}$	
Rydbergformlen	$\frac{1}{\lambda}$	$= R \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$	
Rydbergkonstanter	R	$= -\frac{E_1}{2\pi\hbar c}$	$= 1.09737 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$

Matematiske formler

Trigonometri

$$\begin{aligned}\sin(a \pm b) &= \sin a \cos b \pm \cos a \sin b \\ \cos(a \pm b) &= \cos a \cos b \mp \sin a \sin b\end{aligned}$$

Cosinusrelationen (c er siden over for vinklen θ)

$$c^2 = a^2 + b^2 - 2ab \cos \theta$$

Integraler

$$\begin{aligned}\int x \sin ax \, dx &= \frac{1}{a^2} \sin ax - \frac{x}{a} \cos ax \\ \int x \cos ax \, dx &= \frac{1}{a^2} \cos ax + \frac{x}{a} \sin ax\end{aligned}$$

Ekspontielle integraler

$$\int_0^\infty x^n e^{-x/a} \, dx = n! a^{n+1}$$

Gaussiske integraler

$$\begin{aligned}\int_0^\infty x^{2n} e^{-x^2/a^2} \, dx &= \sqrt{\pi} \frac{(2n)!}{n!} \left(\frac{a}{2}\right)^{2n+1} \\ \int_0^\infty x^{2n+1} e^{-x^2/a^2} \, dx &= \frac{n!}{2} a^{2n+2}\end{aligned}$$

Partiel integration (produktreglen for differentiation, baglens)

$$\int_a^b f \frac{dg}{dx} \, dx = - \int_a^b \frac{df}{dx} g \, dx + [fg]_a^b$$

Del I

Kvant 1

1 Bølgefunktionen

1.1 Schrödingerligningen

I klassisk mekanik går et problem oftest ud på at finde en partikels position til alle tider t , $\mathbf{r}(t)$. Dette gøres ved at løse Newtons ligninger for passende begyndelsesbetingelser ($\mathbf{r}(0) = 0, \mathbf{v}(0) = \mathbf{k}, \mathbf{a}(0) = 1/2g\hat{\mathbf{y}}$, eller hvad det nu kan være). Når positionen kendes, kan hastigheden og accelerationen udregnes, og ud fra disse tre størrelser (samt partiklens masse), kan alle andre relevante størrelser udledes.

I kvantemekanik er historien dog lidt anderledes. Her skal partiklens *bølgefunktion* $\Psi(\mathbf{r}, t)$, og denne fås ved at løse Schrödingerligningen:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V\Psi \quad (1.1)$$

hvor \hbar er Plancks (reducerede) konstant, i den imaginære enhed $i^2 = -1$, m partiklens masse og V er *potentialet* hvori partiklen befinder sig. Klassisk set, kan potentialet bruges til at udlede accelerationen (såfremt det er konservative kraftfelter, hvor rotationen er 0. Kan du huske dit MatF1?): $\mathbf{F} = -\nabla V$. Det bemærkes at bølgefunktionen generelt set er en *kompleks* funktion, i modsætning til klassisk mekanik, hvor, hvis man fik et imaginært eller komplekst udtryk, havde man uden tvivl regnet forkert.

1.2 Den statistiske fortolkning

Bølgefunktionen er dog lidt mystisk, for hvad er den *egentlig* og hvad fortæller den os om partiklen vi nu prøver at beskrive? Det mystiske ved kvantemekanikken er, at det er *ikke-deterministisk*, i modsætning til klassisk mekanik. Absolutkvadratet af bølgefunktionen beskriver nemlig *sandsynligheden* for at finde en partikel i et bestemt punkt. Dette er den tyske fysiker Max Borns *statistiske fortolkning* af bølgefunktionen. Nærmere bestemt er:

$$\int_a^b |\Psi(x, t)|^2 dx = \begin{cases} \text{sandsynligheden for at finde partiklen} \\ \text{mellem punkterne } a \text{ og } b, \text{ til tiden } t. \end{cases} \quad (1.2)$$

Dette vil altså sige, at sandsynligheden er arealet under grafen for $|\Psi|^2$. Det bemærkes, at selvom bølgefunktionen Ψ er en kompleks funktion, da er absolutkvadratet $|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$ både reel og positivt, som sandsynligheder skal være (Ψ^* er bølgefunktionens kompleks konjugerede).

Hvis vi så foretager en måling på partiklen og den befandt sig i punktet x_0 , så er et nærtliggende spørgsmål: hvor var den før? Der er tre »hovedsvar« til dette spørgsmål:

- **Realisten.** Partiklen var i punktet x_0 , også før vi målte på den. Dette synspunkt medfører nødvendigvis, at kvantemekanik er en ufuldstændig teori, idet den ikke kunne fortælle os, at partiklen rent faktisk befandt sig i x_0 . For dem er ikkedeterminismen af kvantemekanik ikke et naturfænomen, men rettere produktet af vores uvidenhed. Dette var også Einsteins syn på kvantemekanik (gud spiller ikke med terninger og alt det.)
- **Den Ortodokse/Københavnfortolkningen.** Partiklen var *ikke nogen steder* førend vi foretog målingen. Det var selve målingen der, så at sige, tvang partiklen til at befinde sig i punktet x_0 . Dette kaldes for Københavnfortolkningen, idet det var Bohr og hans tilhængere, der fortolkede kvantemekanikken på denne måde.
- **Den agnostiske.** Det giver ikke mening at spørge, hvor partiklen var førend målingen blev foretaget. Dette svarer til at spørge, hvor er nord, når man står på nordpolen.

Hvis man foretager endnu en måling på partiklen, kort tid efter den første, vil man dog finde den i samme punkt, x_0 , som før, også selvom bølgefunktionen måske siger, at dette er en statistisk umulighed. I følge Københavnfortolkningen ændrer målingen på bølgefunktionen, den *kollapser*, og bliver tilnærmelsesvist til en delta-funktion omkring x_0 .

Men hvad er en måling så? Indtil videre er det den type ting, som vi fysikere gør i laboratoriet med måleinstrumenter som linealer, Geiggerrør, stopure og lignende.

1.3 Sandsynligheder

1.3.1 Diskrete variable

Idet det er en statistisk model, vi beskæftiger os med, huer det os at have et crash course i sandsynlighedsregning. Til dette startes der med diskrete variable. Lad os sige vi har en aldersfordeling af 14 mennesker, og vi lader $N(j)$ repræsentere antallet af folk med alderen j . Værdierne er som følger:

j	14	15	16	22	24	25
$N(j)$	1	1	3	2	2	5

mens $N(j)$ for alle andre værdier af j er 0. Det **samlede antal mennesker** er

$$N = \sum_{j=0}^{\infty} N(j). \quad (1.3)$$

Sandsynligheden for at en tilfældigt valgt person har alderen j , skrives som $P(j)$ og er givet ved

$$P(j) = \frac{N(j)}{N}. \quad (1.4)$$

Sandsynligheden for at en person enten er 14 år *eller* 15 år, er summen af de individuelle sandsynligheder, og den samlede sum må nødvendigvis være 1 (der er 100 procent chance for, at en person i aldersfordelingen har en alder, der er i aldersfordelingen. Tautologier, yay!):

$$\sum_{j=0}^{\infty} P(j) = 1. \quad (1.5)$$

Den **mest sandsynlige værdi** for denne aldersfordeling er 25, og er der hvor $N(j)$ har sit maksimum. **Medianen** eller **midtterværdien** er her 23, og er den værdi j , hvor sandsynligheden for at vælge en person der er ældre/ynge er lige stor (i dette tilfælde 7 på hver side).

Middelværdien skrives ved $\langle j \rangle$ og er givet ved

$$\langle j \rangle = \frac{\sum_0^{\infty} jN(j)}{N} = \sum_{j=0}^{\infty} jP(j) \quad (1.6)$$

Det ses, at den for dette datasæt er 21. Det observeres også, at ingen individer har hverken middelværdien eller medianværdien som deres alder.

Generelt vil gennemsnittet af en given funktion $f(j)$ være givet ved

$$\langle f(j) \rangle = \sum_{j=0}^{\infty} f(j)P(j). \quad (1.7)$$

Specielt bruges gennemsnittet af kvadraterne af j ofte: $\langle j^2 \rangle = \sum j^2 P(j)$. Denne bruges i forbindelse med spredningen af datasættet.

Hvis man har differensen fra gennemsnittet $\Delta j = j - \langle j \rangle$, vil gennemsnittet af denne være 0: $\langle \Delta j \rangle = 0$, hvilket giver god mening, grundet gennemsnittets natur, idet det halvdelen af tiden er større og halvdelen af tiden er lavere (ikke helt halvdelen, det er jo medianværdien, men værdierne summerer altid til 0). Men hvis man lige tager kvadratet af differensen, *inden* man igen tager gennemsnittet fås **spredningen**, eller **variansen**:

$$\sigma^2 = \langle (\Delta j)^2 \rangle. \quad (1.8)$$

Læg mærke til parentesernes rækkefølge! Man tager først differensen fra gennemsnittet, kvadrerer denne og så tager gennemsnittet af disse værdier. Kvadrat*roden* af dette, σ er standardafvigelsen som vi kender den, og i praksis bruger man ikke denne formel. Her bruger man en anden formel, som man ret let kan bevise, hvis man har styr på sine summationstegnsregning:

$$\sigma = \sqrt{\langle j^2 \rangle - \langle j \rangle^2} \quad (1.9)$$

Læg igen mærke til rækkefølgen! Her er det $\langle j^2 \rangle$ først (altså gennemsnittet af kvadratet), så $\langle j \rangle^2$ (altså det kvadrerede gennemsnit). Idet variansen altid er positiv (dette følger fra definitionen, da $(\delta j)^2$ altid er positivt), vil standardafvigelsen også altid være positiv. Dette giver følgende relation

$$\langle j^2 \rangle \geq \langle j \rangle^2 \quad (1.10)$$

hvor de kun er ens, hvis alle individer i fordelingen har samme værdi.

1.3.2 Kontinuerte variable

Generaliseringen af disse formler til kontinuerte variable er ret ligefrem, men der er nogle ting, der lige skal slås fast. Sandsynligheden for at få én bestemt værdi for en måling er 0 (prøv at spørge en tilfældig person på gaden, om de er 32 år, 75 dage, 1 time og 23.234 sekunder gamle), og det giver da kun mening at snakke om sandsynligheden for at en måling ligger inden for et interval.

Hvis man vælger dette interval så det er passende kort, vil sandsynligheden for at målingen ligger inden for intervallet være proportionelt med intervallets længde (det er cirka dobbelt så stor sandsynligt at en persons alder er mellem 16 år, og 16 år + 2 dage, end mellem 16 år, og 16 år + 1 dag). Helt specifikt snakkes der om infinitesimale intervaller:

$$\rho(x) dx = \begin{cases} \text{sandsynligheden for at et tilfældig valgt} \\ \text{individ ligger mellem } x \text{ og } x + dx \end{cases} \quad (1.11)$$

Her kaldes proportionalitetsfaktoren $\rho(x)$ for **sandsynlighedstætheden**. Sandsynligheden for at x ligger mellem det endelige interval a og b er da integralet af alle disse infinitesimale sandsynligheder:

$$P_{ab} = \int_a^b \rho(x) dx. \quad (1.12)$$

Og alle de andre regler generaliseres ligeså:

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(x) dx, \quad (1.13)$$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x \rho(x) dx, \quad (1.14)$$

$$\langle f(x) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \rho(x) dx, \quad (1.15)$$

$$\sigma^2 \equiv \langle (\delta x)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2. \quad (1.16)$$

1.4 Normalisering

Nu tilbage til den statistiske fortolkning af bølgefunktionen. Hvis $|\Psi|^2$ skal være sandsynlighedstætheden for bølgens position (og andre relevante størrelser), må der nødvendigvis gælde:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 1. \quad (1.17)$$

I praksis gøres dette ved at gange en (kompleks) faktor A på bølgefunktionen Ψ , hvilket er helt fint, idet Schrödingerligningen har fysikernes yndlingssegenskab: den er lineær! You get a superposition, and YOU get a superposition, EVERYONE GETS A SUPERPOSITION!

Dette betyder selvfølgelig, at hvis Ψ_1 og Ψ_2 begge løser Schrödingerligningen, så vil enhver linearkombination af disse også løse ligningen. Det er dog ikke altid, at det kan lade sig gøre, at få integralet til at give 1. Eksempelvis hvis bølgefunktionen er uendelig, eller 0. Alle fysiske stadier kan dog beskrives ved kvadratisk integrable funktioner (funktioner, hvor det samlede integral kan gøres lig 1), hvilket er ret heldigt. Dette betyder også følgende:

$$\Psi(-\infty, t) = \Psi(+\infty, t) = 0, \quad (1.18)$$

altså at bølgefunktionen *altid* går mod 0, i uendelig.

Det at gange en konstant på bølgefunktionen, for at få det kvadratiske integral til at give 1, kaldes for **normalisering** af bølgefunktionen, og bølgefunktioner, der ikke kan normaliseres kaldes, sjovt nok, for *ikkenormaliserbare* løsninger.

Det næste, naturlige spørgsmål er så, om denne faktor vi ganger på, rent faktisk er konstant. Nærmere betegnet, om bølgefunktionens integral udvikler sig i tid. Det gør det heldigvis ikke, hvilket man kan bevise ved at kigge på Schrödingerligningen og bruge det faktum at bølgefunktionen går mod 0 i uendeligt. Det vil altså sige:

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi(x, t)|^2 dx = 0 \quad (1.19)$$

og hvis man normaliserer bølgefunktionen til ét tidspunkt (eksempelvis $t = 0$) forbliver den normaliseret.

1.5 Impuls og operatorer

For en partikel, der er beskrevet med bølgefunktionen Ψ (normalt siges det bare, at partiklen er i tilstanden Ψ , hvilket også er hvad jeg skriver fra nu af, for det andet er træls), vil dens forventningsværdi af x være

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x |\Psi(x, t)|^2 dx. \quad (1.20)$$

Dette betyder dog ikke, at hvis du foretager en hel masse målinger på partiklen, så vil $\langle x \rangle$ være midelværdien af disse. Bølgefunktionen kolliderer jo efter den første måling, og alle andre målinger herefter (såfremt de udføres hurtigt nok), giver den samme position. Forventningsværdien af x betyder rettere, at hvis man foretager én måling på en masse identiske partikler, alle i tilstanden Ψ , så vil gennemsnittet af disse målinger være givet ved $\langle x \rangle$.

Hvis man tager den tidsligt afledte af denne størrelse får man, ved hjælp af randbetingelserne og to gange partiel integration:

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{-i\hbar}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} dx. \quad (1.21)$$

Dette er hastigheden af *forventningsværdien* af x , hvilket ikke er det samme som partiklens hastighed. Ydermere, er det overhovedet ikke sikkert, hvad hastighed her betyder, idet partiklen ikke havde en veldefineret position, inden den blev målt. Det postuleres dog, at dette rent faktisk er forventningsværdien for partiklens hastighed, og det bevises senere i kurset.

I kvantemekanik bruger man dog meget oftere impuls ($p = mv$) end hastighed. Dermed fås

$$\langle p \rangle = m \frac{d\langle x \rangle}{dt} = -i\hbar \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} dx. \quad (1.22)$$

Hvis disse skrives på en lidt anden måde, opstår et pænt mønster, som kommer til at blive brugt igen og igen:

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^*(x) \Psi dx, \quad (1.23)$$

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \left(\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx. \quad (1.24)$$

Det, inde i parenteser i integralet kaldes for en **operator**, og operatoren $\hat{x} = x$ siges at »repræsentere« position, og operatoren $\hat{p} = -i\hbar \partial/\partial x$ siges at »repræsentere« impulsen. **I kvantemekanik regnes alle relevante størrelser altså ud, ved at tage størrelsens repræsentative operator, og smide den ind mellem Ψ^* og Ψ i det uendelige integral.**

Men hvad er en operator *egentlig*? Jeg har ikke den formelle definition, men i dette kursus er det så at sige en instruks om, at der skal gøres noget, på den følgende funktion (i dette tilfælde Ψ). I dette kursus består operatorer *altid* af afledte (d/dt , d^2/dt^2 , el.lign.) og/eller multiplikative faktorer (2, i , x^2 el.lign.).

I klassisk mekanik kan *alle* relevante størrelser beskrives ved en kombination af position og impuls. Eksempelvis er den kinetiske energi T (eller E_k , men den notation bruges ikke rigtig i kvant) givet ved

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}. \quad (1.25)$$

For at regne forventningsværdien af en given størrelse (operator) $\hat{Q}(x, p)$, skal alle p 'er bare erstattes med $\hat{p} = -i\hbar(\partial/\partial x)$, og så skal udtrykket smides ind i midten af integralet, og hele skidtet integreres:

$$\langle \hat{Q}(x, p) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{Q} \left(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi dx. \quad (1.26)$$

Og i tilfældet af den kinetiske energi, er forventningsværdien

$$\langle \hat{T} \rangle = \frac{-\hbar^2}{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} dx. \quad (1.27)$$

1.5.1 Ehrenfests teorem og den hurtige metode til at regne forventningsværdier

En rigtig smart måde at regne komplicerede forventningsværdier på, er ved at bruge Ehrenfests teorem. Dette er beskrevet i teksten til problem 1.7, og siger følgende:

Ehrenfests teorem. Forventningsværdier følger klassiske love.

Dette vil sige, at forventningsværdien for impuls for eksempel er ret nemt at udregne, hvis man har regnet forventningsværdien for positionen:

$$\langle \hat{p} \rangle = m \frac{d\langle x \rangle}{dt} \quad (1.28)$$

Ligeledes kan den kinetiske energi også regnes nemt:

$$\langle \hat{T} \rangle = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m} \quad (1.29)$$

Idet vi arbejder med konservative kraftfelter, kan kraften skrives som den negative gradient til et potential V . Men dette potential indgår jo også i Schrödingerligningen, og hvis man skal bruge den tidsafledte af impulsen, kan denne fås ved at tage forventningsværdien af kraften (Newtons anden lov), som også er forventningsværdien af den negative gradient af potentialet (dette er også resultatet af problem 1.7):

$$\frac{d\langle \hat{p} \rangle}{dt} = \left\langle -\frac{\partial V}{\partial x} \right\rangle \quad (1.30)$$

1.6 Usikkerhedsprincippet

Hvis man producerer en transversal sinusbølge langs et reb, er det ret nemt at specificere bølgelængden, jo længere sinusbølgen er. Til gengæld giver det ikke rigtig mening at spørge om bølgens position, idet den jo er fordelt over et ret stort stykke reb. Hvis man til gengæld bare sender én sinuslignende puls af sted langs rebet, er det modsatte sandt: positionen er nem at specificere, men bølgelængden er ikke særlig veldefineret. Dette betyder altså, at jo bedre defineret en bølges position er, jo værre defineret bliver dens bølgelængde.

I MatF1 fik vi meget (meget) kort introduceret usikkerhedsprincippet fra Fourieranalyse, der er kvantificeringen af dette. I kvantemekanik er det sådan, at bølgelængde og impuls er relateret ved **de Broglies formel**:

$$p = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} \quad (1.31)$$

hvormed en usikkerhed i bølgelængde giver en usikkerhed i impuls. Hvis man sætter alt dette sammen, får man det famøse **Heisenbergs Usikkerhedsprincip**:

$$\sigma_x^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2, \quad \sigma_p^2 = \langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2 \quad (1.32)$$

$$\sigma_x \sigma_p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.33)$$

hvor σ_x er standardafvigelsen i bølgens position og σ_p er standardafvigelsen af bølgens impuls. Læg også mærke til, at dette er en ulighed. Der er kun et minimum på produktet af standardafvigelserne, men ingen øvre grænse. Dette vil sige, at du kan lave en uhyre præcis måling af enten position eller impuls, men den anden bliver meget upræcis; men man kan også lave vildt upræcise målinger af *begge* størrelser.

2 Den tidsuafhængige Schrödingerligning

2.1 Stationære tilstande

For at løse Schrödinger ligningen antages det først i dette kapitel (og i det meste af bogen), at potentialet $V(x, t)$ er *uafhængigt af t* . I dette tilfælde, kan ligningen løses ved separation af de variable. Juhu! Altså:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x) \Psi(x, t) \Rightarrow \Psi(x, t) = \psi(x) \varphi(t). \quad (2.1)$$

Som sædvanligt vil dette kun give et undersæt af de mulige løsninger til ligningen, men de har en masse gode egenskaber, og den generelle løsning til ligningen kan som oftest konstrueres fra de separable løsninger. Efter den normale behandling af separation af de variable (indsæt den antagede løsningsform, og divider igennem med den), fås

$$i\hbar \frac{1}{\varphi} \frac{d\varphi}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V \quad (2.2)$$

Læg mærke til symbolerne og de variable. Det er almindeligt afledte nu, og på venstre side står der kun noget, der afhænger af tid, og på højre noget, der kun afhænger af position. For at dette må være en løsning, må begge disse da være konstante! Denne konstant vælger vi at kalde E , da dette er ret smart (kan du gætte hvorfor?). De to ligninger lyder da (efter lidt omrokering)

$$\frac{d\varphi}{dt} = -\frac{iE}{\hbar} \varphi, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V\psi = E\psi \quad (2.3)$$

Det ses da, at hvis V havde afhængt både af x og t , ville denne ikke generelt kunne separeres. Den første ligning har løsningen $C \exp(-iEt/\hbar)$, men konstanten C kan lige så godt absorberes i ψ , idet det er produktet af de to funktioner, der er betydende (plus, så kommer den bare med i normaliseringen til sidst). Dermed:

$$\varphi(t) = e^{-iEt/\hbar} \quad (2.4)$$

Den anden ligning kaldes for den **Tidsuafhængige Schrödingerligning**, og vi kommer ingen løsning nærmere, med mindre potentialet $V(x)$ specificeres. Separable løsninger har tre vigtige egenskaber:

De er stationære stadier. Selvom bølgefunktionen, $\Psi(x, t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$, afhænger af tid, så gør sandsynlighedstætheden det ikke:

$$|\Psi(x, t)|^2 = \psi^* e^{iEt/\hbar} \psi e^{-iEt/\hbar} = |\psi(x)|^2. \quad (2.5)$$

De tidslige dele går nemlig ud med hinanden, når absolutkvadratet tages! Det samme gør sig faktisk gældende for udregning af forventningsværdien af enhver dynamisk variabel Q , idet:

$$\langle Q(x, p) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* Q \left(x, -i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi dx. \quad (2.6)$$

Her går de tidslige komponenter nemlig også ud, idet Q ikke afhænger af tiden, og dermed ikke ændrer på disse. Dette betyder da, at forventningsværdien altid er konstant i tid! Dermed arbejdes der som oftest kun med ψ , fordi φ for det meste er lige meget. Den har altid den samme form, og det er kun når den samlede bølgefunktion skal opgives, at det er nødvendigt at smide den med. Det ses da, at $\langle x \rangle$ er konstant, og dermed fra Ehrenfests teorem, må $\langle p \rangle = 0$, altid.

I klassisk mekanik, er den samlede mekaniske energi (kinetisk plus potentiel) givet ved Hamiltonen:

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + V(x). \quad (2.7)$$

Og det ses, at hvis man substituerer impulsen med dens kvantemekaniske modpart, fås

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x), \quad (2.8)$$

Og dermed kan den tidsuafhængige Schrödingerligning skrives kompakt ved

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (2.9)$$

Ved dette, kan standardafvigelsen i H udregnes gennem dennes forventningsværdier:

$$\langle H \rangle = E, \quad \langle H^2 \rangle = E^2 \quad \Rightarrow \quad \sigma_H^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = E^2 - E^2 = 0. \quad (2.10)$$

Dette sker kun, hvis alle individer i en given population har den samme værdi for H . Dette vil altså at enhver måling af den samlede energi, giver E . Se nu, hvor smart det var, at kalde separationskonstanten for E !

De er tilstande med bestemt total energi. I klassisk mekanik, kan den totale mekaniske energi (kinetisk plus potentiel) beskrives ved hamiltonen:

$$H(p, x) = \frac{p^2}{2m} + V(x). \quad (2.11)$$

Og ved substitution med den kvantemekaniske ækvivalent til impulsen, fås *Hamiltonoperatoren*:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x). \quad (2.12)$$

Og med dette kan den tidsuafhængige Schrödingerligning skrives på den kompakte form

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.13)$$

Variansen i H kan udregnes ved dennes forventningsværdier:

$$\langle H \rangle = E, \quad \langle H^2 \rangle = E^2, \quad \Rightarrow \quad \sigma_H^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = E^2 - E^2 = 0 \quad (2.14)$$

Dette betyder, at alle individer af populationen har den samme værdi! I dette tilfælde vil det sige, at enhver måling på en partikel i tilstanden ψ , vil give energien E . Se nu, hvor smart det var at kalde separationskonstanten for E !

Den generelle løsning er en lineær kombination af separable løsninger. Det viser sig, at der for alle de potentialer vi møder, er uendeligt mange løsninger til den tidsuafhængige Schrödingerligning, ψ_1 , ψ_2 , etc, hver med sin energi E_1 , E_2 , etc. Ydermere viser det sig, at enhver løsning til den tidsafhængige (altså *med* tid) kan opskrives som en linearkombination af disse løsninger (idet de er komplette, som vi kommer mere ind på i kapitel 3. Det er lige som med sin og cos for Fourierrækker). Først konstrueres $\Psi(x, 0)$ ud fra løsningerne til den tidsuafhængige Schrödingerligning:

$$\Psi(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) \quad (2.15)$$

Og da smides den karakteristiske tidsfaktor bare på hvert led, for at få tidsudviklingen med:

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) e^{-iE_n t/\hbar} = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n(x, t) \quad (2.16)$$

Spørgsmålet er bare at finde de konstante c_n . Det ses, at Ψ_n alle er stationære tilstande, idet tidsudviklingen går ud med sig selv, når absolutkvadratet regnes ($|\exp -iE_n t/\hbar|^2 = 1$). Dette betyder dog *ikke*, at det samme gør sig gældende for de generelle løsninger. For når du har en linearkombination af flere stationære tilstande, går hver deres karakteristiske tidsfaktorer ikke ud med *hinanden*. De interfererer i tid, hvilket er hvad, der giver tidsudviklingen i den generelle løsning.

2.1.1 Resultater fra problem 2.1 og 2.2

I problem 2.1 (og 2.2) skal 3 (1) nyttige teoremer bevises. Jeg vil kort beskrive resultaterne fra disse:

1. **For normaliserbare løsninger, må separationskonstanten E nødvendigvis være reel.**
2. **Den tidsuafhængige bølgefunktion $\psi(x)$ kan altid regnes for reel.** Dette betyder *ikke*, at alle løsninger til den tidsuafhængige Schrödingerligning er reelle, men at alle komplekse bølgefunktioner kan skrives som en superposition af reelle bølgefunktioner. Dermed kan man lige så godt bare arbejde med de reelle.

3. Hvis $V(x)$ er en lige funktion, kan $\psi(x)$ altid regnes for at være enten lige eller ulige (lige og ulige funktioner kan konstrueres ud fra $\psi(x)$ og $\psi(-x)$ som beskrevet i afsnittet om lige og ulige funktioner).
4. Energien E skal overstige den mindste værdi af potentialet V for at løsningen til Schrödingerligningen er normaliserbar. Dette gælder dog *ikke* for ubundne tilstande, da disse ikke er normalt normaliserbare.

2.2 Den uendelig potentialbrønd

I dette og de resten af afsnittene af dette kapitel, gider jeg ikke at skrive »den tidsafhængige Schrödingerligning«, så jeg skriver bare Schrödingerligningen. Hvis jeg mener den tidsafhængige ligning, så skriver jeg det eksplicit.

Den uendelige potentialbrønd er et potential, der har formen

$$V(x) = \begin{cases} 0, & 0 \leq x \leq a \\ \infty, & \text{ellers.} \end{cases} \quad (2.17)$$

Inden for brønden (mellem 0 og a) er partiklen fri, men alle andre steder, er potentialet uendeligt, og en uendelig kraft holder da partiklen inden for brønden. I steder, hvor potentialet er uendeligt er bølgefunktionen da 0. Inde i brønden lyder Schrödingerligningen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E\psi, \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -k\psi, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (2.18)$$

hvor energien E antages for større end, eller lig 0, per problem 2.2. Dette er den klassiske simple harmoniske oscillator, og løsningen er

$$\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx. \quad (2.19)$$

For at finde A og B , må der indføres randbetingelser. Normalt skal bølgefunktionen både være kontinuert og differentiabel (den kan differentieres, og dennes afledte er kontinuert) i alle punkter. Dog gælder den sidste randbetingelse ikke for uendelige potentialer (mere om det i afsnit 2.5.2). Idet bølgefunktionen er 0 uden for brønden, må der gælde følgende

$$\psi(0) = \psi(a) = 0 \quad (2.20)$$

Den første randbetingelse giver at $B = 0$, og den anden giver enten $A = 0$, eller $\sin ka = 0$. Vi vælger $\sin ka = 0$, da vi ellers ender med den unormaliserbare løsning $\psi = 0$. Dermed fås

$$ka = n\pi, \quad \Leftrightarrow k_n = \frac{n\pi}{a}, \quad n \in \{N\} \quad (2.21)$$

hvor n altså løber over alle positive heltal. De negative heltal giver bare negative løsninger, og vi kan lige så godt tage dette fortegn med i A , og $k = 0$ giver også 0-løsningen. Fra ligning (2.18) fås da, at partiklen kun kan have bestemte energier E_n :

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (2.22)$$

For at finde den sidste ubekendte, A , normaliseres bølgefunktionen, og man får

$$\int_0^a |A|^2 \sin^2(kx) = |A|^2 \frac{a}{2} = 1, \quad \Rightarrow \quad A = \sqrt{\frac{2}{a}}, \quad (2.23)$$

hvor den positive reelle rod vælges. Dermed bliver den samlede løsning til den uendelige potentialbrønd:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right). \quad (2.24)$$

Det ses da, at ligningen har uendeligt mange løsninger (én for hvert positivt heltal n). Den første tilstand, $n = 1$, kaldes da for **grundtilstanden**. Disse løsninger har en række smarte egenskaber

1. De er skiftevis lige og ulige, med hensyn til midten af brønden (ψ_1 er ulige, ψ_2 er lige, etc).
2. De har $n - 1$ knudepunkter (punkter x_0 hvor $\Psi_n(x_0, t) = 0$ for alle t), hvor man ikke tæller de trivielle knudepunkter i enden med.
3. De er ortonormale:

$$\int_0^a \psi_m(x)^* \psi_n(x) dx = \delta_{mn}, \quad (2.25)$$

hvor δ_{mn} er Kroneckerdeltaet. Alle ψ_m er reelle, så konjugeringen er ikke strengt nødvendigt, men det er god øvelse, altid at have det i baghovedet, at man egentlig skal konjugere denne.

4. De udgør et komplet sæt, idet enhver velopførende funktion $f(x)$ kan opskrives som en linearkombination af disse:

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x) \quad (2.26)$$

Og dette er jo bare Fourierrækken for $f(x)$! For at finde $f(x)$ bruger man følgende formel (som Griffiths kalder for **Fouriers trick**):

$$c_n = \int_0^a \psi_n(x)^* f(x) dx. \quad (2.27)$$

Disse fire egenskaber er dog ikke enestående for den uendelige potentialbrønd. Den første opstår når potentialet er symmetrisk. Den anden gælder altid. Ortogonalitet ligeså. At løsningerne udgør et komplet sæt er som oftest sandt (i hvert fald for alle de potentialer, vi kommer til at støde ind i).

Med alt dette i baghovedet er de stationære tilstande for den uendelige potentialbrønd

$$\Psi_n(x, t) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2}, \quad (2.28)$$

og den generelle løsning er en linearkombination af disse

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \Psi_n(x, t). \quad (2.29)$$

I praksis får man en bølgefunktion til tiden $t = 0$, og da er

$$\Psi(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n \psi_n(x), \quad c_n = \sqrt{\frac{2}{a}} \int_0^a \sin\left(\frac{n\pi}{a}x\right) \Psi(x, 0) dx. \quad (2.30)$$

Absolutkvadratet på koefficienterne, $|c_n|^2$ fortæller, hvad sandsynligheden er, for at en måling på partiklen giver resultatet E_n . Og fra normaliseringen af bølgefunktionen følger det også, at summen af disse giver én:

$$\sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 = 1. \quad (2.31)$$

Forventningsværdien for energien (Hamiltonoperatoren) er

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} |c_n|^2 E_n, \quad (2.32)$$

og det faktum, at forventningsværdien er tidsuafhængig, viser da energibevarelse i kvantemekanik.

2.3 Den harmonisk oscillator

I dette og de resten af afsnittene af dette kapitel, gider jeg ikke at skrive »den tidsafhængige Schrödingerligning«, så jeg skriver bare Schrödingerligningen. Hvis jeg mener den *tidsafhængige* ligning, så skriver jeg det eksplicit.

Den klassiske harmoniske oscillator (uden friktion) er givet ved den samme ligning som den uendelige potentialbrønd:

$$F = m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx, \quad k > 0 \quad (2.33)$$

Ved at bruge, at F er et konservativt kraftfelt, fås at potentialet er

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.34)$$

I praksis er der selvfølgelig ingen perfekt harmonisk oscillator, men faktum er, at for små afvigelser fra et minimum i potentialet, er bevægelsen af en partikel tilnærmelsesvist harmonisk oscillerende (jeg undskylder meget for denne sætning). Hvis man Taylorekspanderer potentialet om minimumet x_0 fås

$$V(x) = V(x_0) + V'(x)(x - x_0) + \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2 + \dots \quad (2.35)$$

Idet man kan trække konstante fra potentialet uden problemer, og at $V'(x_0) = 0$, er potentialet approksimativt

$$V(x) \approx \frac{1}{2}V''(x_0)(x - x_0)^2 \quad (2.36)$$

hvor der ses bort fra led af højere orden, da vi ikke bevæger os langt fra minimumet. Dette er da en simpel harmonisk oscillator om $x = x_0$, med fjederkonstanten $k = V''(x_0)$. I kvantemekanik skrives potentialet oftest med den klassiske frekvens $\omega = \sqrt{k/m}$, og potentialet er da

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \quad (2.37)$$

Med dette bliver Schrödingerligningen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \psi = E\psi. \quad (2.38)$$

Denne løses oftest på to måder: polynomiumsserier (Power series) eller algebraisk. I disse noget beskrives kun den algebraiske metode, da den er klart nemmere, involverer **hæve/sænkeoperatorer**, og fordi vi ikke har brugt resultaterne fra den anden metode i kurset endnu.

Ideen med denne metode er at faktorisere Hamiltonoperatoren \hat{H} . Dette gøres ved at opskrive Schrödingerligningen på en lidt anden form, og introducere to nye operatorer. Først ligningen:

$$\frac{1}{2m}[\hat{p}^2 + (m\omega\hat{x})^2]\psi = E\psi. \quad (2.39)$$

(I den følgende udledning bruger jeg altid \hat{x} , selvom denne også bare er lig x , for at illustrere, at det er operatorer vi arbejder med) Hvor Hamiltonoperatoren er givet ved

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}[\hat{p}^2 + (m\omega\hat{x})^2]. \quad (2.40)$$

Hvis \hat{p} og \hat{x} bare var tal, ville dette være nemt nok, da disse kommuterer. Men det gør operatorer desværre ikke (normalt, i hvert fald). Derfor indføres »kommutatoren« af to operatorer \hat{A} og \hat{B} :

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}, \quad (2.41)$$

der er et mål for, hvor »dårligt de to operatorer kommuterer«. For \hat{x} og \hat{p} fås det, som kaldes for den **kanoniske kommutator**:

$$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar. \quad (2.42)$$

For at udregne kommutatoren af to operatorer opskrives man kommutatoren og lader en testfunktion $f(x)$ virke på den. Da udregner man resultatet, og smider funktionen væk til sidst, når et pænt (eller, i hvert fald så pænt som muligt) resultat opnås.

Men nok om kommutatorer for \hat{x} og \hat{p} . Nu skal de to relevante operatorer indføres

$$\hat{a}_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(\mp i\hat{p} + m\omega\hat{x}). \quad (2.43)$$

Produktet $\hat{a}_-\hat{a}_+$ er

$$\hat{a}_-\hat{a}_+ = \frac{1}{2\hbar m\omega}[\hat{p}^2 + (m\omega\hat{x})^2 - im\omega(\hat{x}\hat{p} - \hat{p}\hat{x})] \quad (2.44)$$

Den sidste parentes i parentesen er den kanoniske kommutator, og produktet kan da skrives ved denne:

$$\hat{a}_- \hat{a}_+ = \frac{1}{2\hbar m\omega} [p^2 + (m\omega\hat{x})^2] + \frac{1}{2i\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] \quad (2.45)$$

$$= \frac{1}{\hbar\omega} \hat{H} + \frac{1}{2} \quad (2.46)$$

På lige vis fås produktet $\hat{a}_+ \hat{a}_-$

$$\hat{a}_+ \hat{a}_- = \frac{1}{\hbar\omega} \hat{H} - \frac{1}{2} \quad (2.47)$$

Dette giver da kommutatoren $[\hat{a}_-, \hat{a}_+] = \hat{a}_- \hat{a}_+ - \hat{a}_+ \hat{a}_- 1$, og \hat{H} kan skrives ved

$$\hat{H} = \hbar\omega \left(\hat{a}_- \hat{a}_+ - \frac{1}{2} \right) = \hbar\omega \left(\hat{a}_+ \hat{a}_- + \frac{1}{2} \right). \quad (2.48)$$

og Schrödingerligningen er da

$$\hat{H}\psi = \hbar\omega \left(\hat{a}_\pm \hat{a}_\mp \pm \frac{1}{2} \right) \psi = E\psi. \quad (2.49)$$

Så nu kan Schrödingerligningen opskrives ved *to* operatorer, i stedet for kun én. Woop de fucking do! Men vent, for vi har jo ikke navngivet \hat{a}_+ og \hat{a}_- endnu! Vi kalder dem nemlig for henholdsvis *hæve*- og *sænke*-operatorerne (I bet you didn't see that coming). De har dette navn, fordi det viser sig, at hvis $\hat{H}\psi = E\psi$, så er $\hat{H}\hat{a}_+\psi = (E + \hbar\omega)\psi$ og $\hat{H}\hat{a}_-\psi = (E - \hbar\omega)\psi$. De to operatorer **hæver** og **sænker** altså energiniveauet af en given løsning! Men vi er jo stadig ikke tættere på nogen løsning. Nu ved vi bare at der er flere end én...

Det er dog sådan, at hvis man bruger sænkeoperatoren nok gange, må man nødvendigvis nå en negativ energi, hvilket ikke kan lade sig gøre i følge problem 2.2. Dermed må der være en **grundtilstand** med

$$\hat{a}_- \psi_0 = 0. \quad (\text{læg mærke til nul-indekseringen}) \quad (2.50)$$

(det kunne også være, at dens kvadratintegral var uendeligt, men normalt er det ikke sådan). Ud fra dette fås en differentialligning og medfølgende løsning

$$\frac{d\psi_0}{dx} = -\frac{m\omega}{\hbar} x\psi_0, \quad \Rightarrow \quad \psi_0(x) = A e^{-m\omega x^2/2\hbar}. \quad (2.51)$$

Og A fås ved normalisering til $A^2 = \sqrt{m\omega/\pi\hbar}$. Da er grundtilstanden:

$$\psi_0(x) = \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{1/4} e^{-m\omega x^2/2\hbar}. \quad (2.52)$$

Denne tilstand har energien $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$. Hvilket man får fra Schrödingerligningen og at $\hat{a}_- \psi_0 = 0$. Hermed er det bare at bruge hæveoperatoren for at få alle de næste tilstande.

$$\psi_n = A_n (\hat{a}_+)^n \psi_0, \quad A_n = \frac{1}{\sqrt{n!}}, \quad E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega. \quad (2.53)$$

Normaliseringsfaktoren A_n kan fås ud fra den egenskab at $\hat{a}_\pm \psi_n \propto \psi_{n\pm 1}$ og at \hat{a}_+ er den **hermitisk konjugerede** til \hat{a}_- (og omvendt):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f^*(\hat{a}_\pm g) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} (\hat{a}_\mp f)^* g dx \quad (2.54)$$

Ud fra dette, fås også følgende nyttige egenskaber

$$\hat{a}_+ \psi_n = \sqrt{n+1} \psi_{n+1}, \quad \hat{a}_- \psi_n = \sqrt{n} \psi_{n-1}. \quad (2.55)$$

Ydermere er løsningerne til den harmoniske oscillator ortonormale. Dette vil sige, at vi kan bruge Fouriers trick, og at $|c_n|^2$ igen er sandsynligheden for at partiklen måles til at have energien E_n :

$$\Psi(x, 0) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \psi_n = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}_+)^n \psi_0, \quad c_n = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_n(x)^* \Psi(x, 0) dx \quad (2.56)$$

Og igen skal den karakteristiske tidsfaktor bare smækkes på hvert led, for at få løsningen til den tidsafhængige Schrödingerligning.

Der er yderligere et par smarte resultater fra disse hæve/sænkeoperatorer. Man kan nemlig udtrykke \hat{x} og \hat{p} ved dem:

$$\hat{x} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{a}_+ + \hat{a}_-), \quad (2.57)$$

$$\hat{p} = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(\hat{a}_+ - \hat{a}_-), \quad (2.58)$$

$$\hat{x}^2 = \frac{\hbar}{2m\omega} [\hat{a}_+^2 + \hat{a}_+ \hat{a}_- + \hat{a}_- \hat{a}_+ + \hat{a}_-^2], \quad (2.59)$$

$$\hat{p}^2 = \frac{-\hbar m\omega}{2} [\hat{a}_+^2 - \hat{a}_+ \hat{a}_- - \hat{a}_- \hat{a}_+ + \hat{a}_-^2]. \quad (2.60)$$

Dette gør det meget nemt at udregne forventningsværdier, idet man bare kan udnytte hæve/sænkeoperatorerne og ortonormaliteten af de stationære tilstande til at evaluere integralerne.

2.4 Den fri partikel

I dette og de resten af afsnittene af dette kapitel, gider jeg ikke at skrive »den tidsafhængige Schrödingerligning«, så jeg skriver bare Schrödingerligningen. Hvis jeg mener den tidsafhængige ligning, så skriver jeg det eksplicit.

For den frie partikel er $V(x) = 0$ over det hele, og Schrödingerligningen er da den samme som for den uendelige potentialbrønd.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = E\psi, \quad \frac{d^2 \psi}{dx^2} = -k^2 \psi, \quad k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} > 0. \quad (2.61)$$

Det er dog mere vanligt at skrive løsningen op på eksponentiel form, i stedet for trigonometrisk form:

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}. \quad (2.62)$$

Og med tidsfaktoren på

$$\Psi(x, t) = Ae^{ik(x - \hbar k t / 2m)} + Be^{-ik(x + \hbar k t / 2m)}. \quad (2.63)$$

I tilfældet af en fri partikel, er der ingen randbetingelser, der putter restriktioner på den tilladte energi, og denne udgør da et kontinuert spektrum.

Løsningen svarer til superpositionen af én bølge der bevæger sig i positiv x -retning, og én der bevæger sig i negativ x -retning. Hvis man lader k også være negativ, kan man skrive den som

$$\Psi_k(x, t) = Ae^{i(kx - \hbar k^2 t / 2m)}, \quad k \equiv \pm \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad (2.64)$$

hvor $k > 0$ er en bølge der bevæger sig mod højre, og $k < 0$ er en bølge, der bevæger sig mod venstre.

Disse løsninger har ét problem: de er ikke normaliserbare. Til gengæld kan superpositionen af dem stadig normaliseres (nogle gange). I dette tilfælde er det dog ikke en sum over diskrete værdier af k , men rettere et integral:

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) e^{i(kx - \hbar k^2 t / 2m)} dk, \quad (2.65)$$

hvor $(1/\sqrt{2\pi})\phi(k) dk$ svarer til c_n for de diskrete tilfælde. Dette integral kan normaliseres for nogle værdier af $\phi(k)$.

Som normalt, får man givet $\Psi(x, 0)$, og vi skal så finde $\Psi(x, t)$. Da skal $\phi(k)$ findes. $\Psi(x, 0)$ er da givet ved

$$\Psi(x, 0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) e^{ikx} dk, \quad (2.66)$$

hvilket jo bare er den Fouriertransformerede af $\phi(k)$! Dermed kan den inverse Fouriertransformation bruges til at finde $\phi(k)$:

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x, 0) e^{-ikx} dx. \quad (2.67)$$

så er det jo klaret! Men hvad *er* $\phi(k)$ egentlig? Det er en funktion, der beskriver spredningen i k for bølgen. Og da k er relateret til impulsen gennem bølgelængden λ og de Broglieformlen, svarer $\phi(k)$ også til *spredningen i impuls*.

Hvis man ser på hastigheden af de enkelte bølger Ψ_k (koefficienten af x over koefficienten af t) får man

$$v_{\text{kvantum}} = \frac{\hbar|k|}{2m} = \sqrt{\frac{E}{2m}}, \quad (2.68)$$

mens den klassiske hastighed for en fri partikel ($E = mv^2/2$) er

$$v_{\text{klassisk}} = \sqrt{\frac{2E}{m}} = 2v_q \quad (2.69)$$

hvilket er jo er ret spøjst. Til gengæld, fordi $\Psi(x, k)$ er opbygget af en linearkombination af en masse bølger, alle med forskellige værdier af k , giver dette anledning til et interferensmønster, og man kalder den samlede bølgefunktion for en **bølgepakke**.

Den samlede bølgefunktion er givet ved

$$\Psi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) e^{i(kx - \omega t)} dk, \quad (2.70)$$

med $\omega = \hbar k^2/2m$. Med lidt fancy matematik og nogle koordinatskifte, får man, at den samlede bølgepakke bevæger sig med en bestemt hastighed (kaldet for **gruppeshastigheden**). Denne er givet ved

$$v_{\text{gruppe}} = \frac{d\omega}{dk}, \quad (2.71)$$

(denne differentialkvotient skal evalueres i punktet k_0 , der er det »typiske« bølgetal. Normalt tales der om en skarpt peaket funktion $\phi(k)$ med centrum i k_0 , ellers giver udtrykket bølgepakke heller ikke meget mening, grundet spredningen i impuls) og de enkelte bølger bevæger sig med **fasehastigheden**

$$v_{\text{fase}} = \frac{\omega}{k} \quad (2.72)$$

I dette tilfælde fås

$$v_{\text{fase}} = \frac{\hbar k}{2m} = v_{\text{kvantum}}, \quad v_{\text{gruppe}} = \frac{\hbar k}{m} = 2v_{\text{fase}} = v_{\text{klassisk}}. \quad (2.73)$$

Og dermed ses det, at bølgepakken, som beskriver partiklen, netop bevæger sig med den forventede hastighed.

2.5 Deltafunktionspotential

I dette og de resten af afsnittene af dette kapitel, gider jeg ikke at skrive »den tidsuafhængige Schrödingerligning«, så jeg skriver bare Schrödingerligningen. Hvis jeg mener den *tidsafhængige* ligning, så skriver jeg det eksplicit.

2.5.1 Bundne og ubundne tilstande

Indtil videre er der to typer af løsninger til Schrödingerligningen: normaliserbare løsninger, der er en sum over den diskrete variabel n (uendelig brønd, harmonisk oscillator), og ikkenormaliserbare løsninger, der er et integral over den kontinuerte variabel k (fri partikel).

Dette svarer også til to forskellige typer problemer i klassisk mekanik. Hvis vi har en partikel med energien E , og potentialet V overstiger partiklens energi på hver sin side af partiklen, så vil partiklen oscillere mellem disse to punkter (kaldet vendepunkter). Dette kaldes for en **bunden tilstand**. Hvis E derimod overstiger V på den ene side (eller begge) af partiklen, så vil denne komme ind fra uendelighed, og vende tilbage til uendelighed (enten den samme, eller modsatte, alt efter om der er ét eller nul vendepunkter). Dette kaldes for **ubundne tilstande**.

I kvantemekanik svarer de normaliserbare løsninger over n til bundne tilstande, mens de unormaliserbare løsninger over k svarer til ubundne tilstande. Nogle potentialer, som den harmoniske oscillator, tillader kun bundne tilstande, mens andre, som den frie partikel, tillader kun ubundne tilstande. Og andre

igen (som deltafunktionspotentialiet og den endelige potentialbrønd), tillader begge, alt efter partiklens energi.

I kvantemekanik kan partikler ydermere godt overstige et lokalt maksimum i potentialet (et fænomen, der kaldes tunnelering), hvilket betyder, at det kun er potentialet i uendeligt, der er vigtigt:

$$\begin{cases} E < [V(-\infty) \text{ og } V(+\infty)] \Rightarrow \text{bunden tilstand,} \\ E > [V(-\infty) \text{ eller } V(+\infty)] \Rightarrow \text{ubunden tilstand.} \end{cases} \quad (2.74)$$

Og idet alle »virkelige« potentialer går mod 0 i uendeligt fås

$$\begin{cases} E < 0 \Rightarrow \text{bunden tilstand,} \\ E > 0 \Rightarrow \text{ubunden tilstand.} \end{cases} \quad (2.75)$$

2.5.2 Deltafunktionsbrønden

Forestil dig en potentialbrønd af formen

$$V(x) = -\alpha\delta(x), \quad \alpha > 0 \quad (2.76)$$

Altså en uendeligt dyb brønd i origo. Her er Schrödingerligningen

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} - \alpha\delta(x)\psi = E\psi, \quad (2.77)$$

og den tillader både bundne og ubundne tilstande ($E < 0$ og $E > 0$ henholdsvis).

Bundne tilstande. For **bundne** tilstande, med $E < 0$, er der altid én løsning, givet ved

$$\psi(x) = \frac{\sqrt{m\alpha}}{\hbar} e^{-m\alpha|x|/\hbar^2}, \quad E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \quad (2.78)$$

Denne fås således: Schrödingerligningen i området $x < 0$ lyder:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi, \quad \kappa \equiv \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}, \quad (2.79)$$

hvor κ er positiv og reel, idet E er negativ og reel. Da er løsningen summen af to eksponentialfunktioner: $\psi(x) = Ae^{-\kappa x} + Be^{\kappa x}$, hvor A nødvendigvis må være 0, idet dette led går mod uendeligt for $x \rightarrow -\infty$. Da

$$\psi(x) = Be^{\kappa x}, \quad x < 0. \quad (2.80)$$

Og for $x > 0$ fås per samme argument

$$\psi(x) = Fe^{-\kappa x}, \quad x > 0. \quad (2.81)$$

Disse skal da bare sættes sammen med de normale randbetingelser: ψ skal altid være kontinuert, og $d\psi/dx$ skal være kontinuert, ud over i punkter, hvor potentialet er uendeligt. Den første randbetingelse giver at $F = B$, men hvad med den anden? Den giver nødvendigvis at differentialkvotienten i $x = 0$ er diskontinuert, men vi ved ikke med hvor meget, og for den sags skyld, hvilken værdi κ har.

For at finde ud af dette (og hvorfor differentialkvotienten ikke er kontinuert i uendelige potentialer), tager man og integrerer Schrödingerligningen fra $-\epsilon$ til $+\epsilon$, og tager grænsen hvor $\epsilon \rightarrow 0$:

$$-\frac{\hbar}{2m} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} \frac{d^2 \psi}{dx^2} dx + \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} V(x)\psi(x) dx = E \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} \psi(x) dx. \quad (2.82)$$

I grænsen $\epsilon \rightarrow 0$ er første led bare nogle konstante ganget med $d\psi/dx$. Højresiden er 0, idet det er et integral fra 0 til 0. Dermed fås

$$\Delta \left(\frac{d\psi}{dx} \right) \equiv \left. \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|_{+\epsilon} - \left. \frac{\partial \psi}{\partial x} \right|_{-\epsilon} = \frac{2m}{\hbar} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} V(x)\psi(x) dx. \quad (2.83)$$

Typisk er højresiden 0 (igen fordi det er et integral fra 0 til 0), og differentialkvotienten er kontinuert. Men når potentialet er uendeligt i punktet, er dette ikke tilfældet. Specielt for deltafunktionsbrønden er $\psi(x)V(x) = -\alpha\psi(0)$ og integralet er

$$\Delta \left(\frac{d\psi}{dx} \right) = -\frac{2m\alpha}{\hbar} \psi(0). \quad (2.84)$$

De to differentialkvotienter er

$$\left. \frac{\partial\psi}{\partial x} \right|_{+\epsilon} = -B\kappa, \quad \left. \frac{\partial\psi}{\partial x} \right|_{-\epsilon} = +B\kappa \quad (2.85)$$

Sættes dette ind, får man værdien for κ

$$-2B\kappa = -\frac{2m\alpha}{\hbar^2}, \quad \Leftrightarrow \quad \kappa = \frac{m\alpha}{\hbar^2} \quad (2.86)$$

Dermed er energien

$$E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}. \quad (2.87)$$

Og ved normalisering fås $B = \sqrt{\kappa} = \sqrt{m\alpha}/\hbar$, hvor man vælger den positive, reelle rod. Dermed har deltafunktionsbrønden altid én bunden tilstand:

$$\psi(x) = \frac{\sqrt{m\alpha}}{\hbar} e^{-m\alpha|x|/\hbar^2}, \quad E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2} \quad (2.88)$$

Ubundne tilstande. Nu til de ubundne tilstande, med $E > 0$. Da er Schrödingerligningen

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi, \quad k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad (2.89)$$

hvor k er positiv og reel. Denne gang er løsningen:

$$\psi(x) = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx), \quad x < 0, \quad (2.90)$$

$$\psi(x) = F \exp(ikx) + G \exp(-ikx), \quad x > 0. \quad (2.91)$$

Det er ikke helt nok til at løse vores problem, idet vi har lidt for mange ubekendte. Men lad os lige se på, hvad de fire amplituder er:

I normale spredningseksperimenter sender man en bølge ind fra én side (venstre, eksempelvis). Dette giver da, at A svarer til den indsendte bølge, der kommer *fra* venstre, ind mod brønden. B er da den del af bølgen, der bliver reflekteret i brønden, og bevæger sig *mod* venstre. F er den del af bølgen, der transmitteres gennem brønden. G vil da være amplituden af en *anden* bølge, der kommer *fra* højre, og går ind mod brønden. Men da vi sender bølger ind fra *venstre*, og ikke højre, kan vi lige så godt sætte $G = 0$.

Hvis man vil have bølger ind fra højre, skifter man bare om på betydningen af A og G , og på betydningen af B og F .

Med dette bliver randbetingelserne for $x = 0$:

$$F = A + B, \quad ik(F - A + B) = -\frac{2m\alpha}{\hbar^2}(A + B), \quad (2.92)$$

og ved isolering fås

$$B = \frac{i\beta}{1 - i\beta} A, \quad F = \frac{1}{1 - i\beta} A, \quad \beta \equiv \frac{m\alpha}{\hbar^2 k}. \quad (2.93)$$

Den relative sandsynlighed af, at en partikel bliver reflekteret tilbage fra brønden er, som i EM2:

$$R \equiv \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{\beta^2}{1 + \beta^2}, \quad (2.94)$$

hvor R kaldes for refleksionskoefficienten. Og ligeledes for transmission:

$$T \equiv \frac{|F|^2}{|A|^2} = \frac{1}{1 + \beta^2}, \quad (2.95)$$

hvor T kaldes for transmissionskoefficienten. Det ses, at sammenlagt giver disse 1: $R + T = 1$. Og idet de er funktioner af β , er de også funktioner af energien E :

$$R = \frac{1}{1 + (2\hbar^2 E / m\alpha^2)}, \quad T = \frac{1}{1 + (m\alpha^2 / 2\hbar^2 E)}. \quad (2.96)$$

Det ses, at jo højere energi, jo større er sandsynligheden for, at bølgen bliver transmitteret.

Der er dog stadig det problem, at disse bølger ikke er normaliserbare. Men som i den fri partikel, så kan man bruge en bølgepakke, hvormed denne har en række forskellige værdier for E . Dermed skal R og T tolkes som »cirkasandsynligheden« for partikler med energier i nærheden af E .

En sidste note er, at refleksions- og transmissionskoefficienterne ikke afhænger af fortegnet på α , idet de afhænger af α^2 . Dermed kan man lige så godt have en »deltafunktionsbarriere«, med et *negativt* α . Resultatet er, at der stadig er en sandsynlighed for, at bølgepakken, og dermed partiklen, bevæger sig gennem barrieren, hvilket ikke er muligt klassisk, idet ingen energi er stor nok til at overstige et uendeligt potentiale. Dette er netop fænomenet **tunnelering**.

2.6 Den endelige potentialbrønd

I dette og de resten af afsnittene af dette kapitel, gider jeg ikke at skrive »den tidsafhængige Schrödingerligning«, så jeg skriver bare Schrödingerligningen. Hvis jeg mener den tidsafhængige ligning, så skriver jeg det eksplicit.

Det sidste potential, der behandles i dette kapitel, er den endelige potentialbrønd:

$$V(x) = \begin{cases} -V_0, & \text{for } -a < x < a, \\ 0 & \text{for } |x| > a. \end{cases} \quad (2.97)$$

hvor V_0 er en positiv konstant. Dette er også et eksempel på et potential, der tillader både bundne ($E < 0$) og ubundne ($E > 0$) tilstande. Først kigges der på de bundne:

Bundne tilstande. For bundne tilstande er $E < 0$, og i $x < -a$ lyder Schrödingerligningen

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi, \quad \kappa \equiv \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar}, \quad (2.98)$$

med κ reel og positiv. Igen er løsningen her

$$\psi(x) = B e^{\kappa x}, \quad x < -a. \quad (2.99)$$

Ligeledes for $x > a$ fås

$$\psi(x) = F e^{-\kappa x}, \quad x > a. \quad (2.100)$$

I midten, hvor $V(x) = -V_0$ lyder Schrödingerligningen

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\ell^2 \psi, \quad \ell \equiv \frac{\sqrt{2m(E + V_0)}}{\hbar}, \quad (2.101)$$

hvor, per problem 2.2, $E > -V_0$. Dermed er ℓ positiv og reel. Løsningen er

$$\psi(x) = C \sin \ell x + D \cos \ell x, \quad -a < x < a. \quad (2.102)$$

Idet potentialet er symmetrisk, så kan vi vælge enten lige eller ulige løsninger. Fordelen er her, at man da kun skal finde randbetingelserne på den ene side. For **lige** funktioner fås

$$\psi(x) = \begin{cases} F e^{-\kappa x}, & x > a, \\ D \cos \ell x, & 0 < x < a, \\ \psi(-x), & x < 0. \end{cases} \quad (2.103)$$

Og ved de to randbetingelser (kontinuitet af ψ og $d\psi/dx$ i punktet $x = a$. Divider den ene med den anden) fås følgende ligning:

$$\kappa = \ell \tan(\ell a) \quad (2.104)$$

og med et koordinatskifte fås

$$\tan z = \sqrt{\frac{z_0^2}{z^2} - 1}, \quad z \equiv \ell a, \quad z_0 \equiv \frac{a}{\hbar} \sqrt{2mV_0}, \quad (2.105)$$

Der er en transcendental ligning i z (og da også E , idet ℓ afhænger af E), som funktion af z_0 , der er et mål for »størrelsen« af brønden. At den er transcendental betyder bare, at den ikke kan løses algebraisk; kun numerisk.

For **ulige** funktioner fås

$$\psi(x) = \begin{cases} Fe^{-\kappa x}, & x > a, \\ C \sin \ell x, & 0 < x < a, \\ -\psi(-x), & x < 0. \end{cases} \quad (2.106)$$

Her giver de samme randbetingelser

$$\kappa = -\ell \cot(\ell a) \quad (2.107)$$

eller

$$\cot z = -\sqrt{\frac{z_0^2}{z^2} - 1} \quad (2.108)$$

med samme definitioner på z og z_0 . Der er to interessante tilfælde:

1. **Bred, dyb brønd.** Hvis $z/z_0 \ll 1$ ligger løsningerne lige før $z_n = n\pi/2$, for ulige n , hvilket giver

$$E_n + V_0 \approx \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m(2a)^2}, \quad (2.109)$$

hvilket netop er energierne (for ulige n , de andre er fra de ulige funktioner) for den uendelige brønd af bredde $2a$. Dette giver da god mening, for jo dybere brønden er, jo nærmere approksimerer den, den uendelige brønd. Det skal dog bemærkes, at der kun er et endeligt antal bundne tilstande (førend $E > 0$, og de bliver ubundne).

2. **Lav, lille brønd.** Som z_0 bliver mindre kommer der færre og færre bundne tilstande, indtil $z_0 < \pi/2$, hvor den sidste *ulige* bundne tilstand forsvinder, og kun en enkelt lige bunden tilstand er tilbage. Der vil dog altid være mindst én bunden tilstand, lige meget størrelsen af V_0 og a .

Ubundne tilstande. For ubundne tilstande, med $E > 0$, fås i området $x < -a$:

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, \quad k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad x < -a, \quad (2.110)$$

i området $x > a$, hvis vi antager ingen indkommen bølge her:

$$\psi(x) = Fe^{ikx}, \quad x > a, \quad (2.111)$$

og til sidst, i midten får vi som før:

$$\psi(x) = C \sin \ell x + D \cos \ell x, \quad \ell \equiv \frac{\sqrt{2m(E + V_0)}}{\hbar}, \quad -a < x < a. \quad (2.112)$$

Igen er A den indkomne amplitude, B den reflekterede og F den transmitterede. Der er fire randbetingelser: kontinuitet i $\pm a$ for ψ og $d\psi/dx$. Ud fra disse fås

$$B = i \frac{\sin(2\ell a)}{2k\ell} (\ell^2 - k^2) F, \quad F = \frac{e^{-2ika} A}{\cos(2\ell a) - i \frac{k^2 + \ell^2}{2k\ell}} \sin(2\ell a). \quad (2.113)$$

Dette giver

$$T^{-1} = 1 + \frac{V_0^2}{4E(E + V_0)} \sin^2 \left(\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(E + V_0)} \right) \quad (2.114)$$

T er 1, hver gang sinusleddet er 0, hvilket sker for

$$\frac{2a}{\hbar} \sqrt{2m(E + V_0)} = n\pi, \quad n \in \{N\}. \quad (2.115)$$

Dette svarer til energierne:

$$E_n + V_0 = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2m(2a)^2}, \quad (2.116)$$

hvilket igen er præcis energierne for den uendelige brønd. Så for disse energier bliver brønden altså »gennemsigtig«. Og for $E \rightarrow 0$ går $T \rightarrow 0$, hvilket også er forventet, idet jo lavere energi, jo mindre af bølgen »slipper igennem«.

3 Formalisme

Dette kapitel er ikke struktureret helt lige som i Griffiths, idet jeg indfører Dirac-notationen før det bliver gjort i bogen. Jeg vil anbefale den note om Dirac-notation af Andrzej Jarosz, som Anders Sørensen lægger op på Absalon (jeg ville gerne linke til den, men min google-fu er ikke helt så god). Jeg går ikke helt så meget i dybden som den note, men jeg vil kort beskrive de generelle elementer og resultater.

3.1 Notation

I regneøvelserne, specielt for den harmoniske oscillator, hvor I arbejder med hæve/sænkeoperatorer, kan nogle af metoderne godt begynde at lugte lidt af LinAlg. Operatorernes rækkefølge kan ikke *bare* ændres, eksempelvis. Det eneste problem, førend vi kan kalde det LinAlg er, at det ikke ligefrem *ligner* LinAlg (I ved, ligner det en gris, og lugter det som en gris, så er det sgu nok en gris), men det laver vi hurtigt om på, ved at udvide LinAlg til uendeligtdimensionale vektorrum! Hurra!

Dette afsnit er egentlig bare en direkte kopi af opsummeringsafsnittet fra Andrzejs notesæt, og jeg vil **klart** anbefale at læse det helt igennem, og så bare bruge det her som et opslagsværk, for jeg kan sgu ikke rigtig gøre det bedre end ham.

Without further ado, her er byggestenene til Diracnotationen:

Objekt	Navn	Type	Endeligdimensionelt tilfælde
$ \alpha\rangle$	ket	vektor	$\begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \vdots \\ \alpha_N \end{pmatrix}$, søjlevektor, $N \times 1$ matrix
$\langle\beta $	bra	vektor	$(\beta_1^* \ \beta_2^* \ \dots \ \beta_N^*)$, rækkevektor, $1 \times N$ matrix
$\langle\alpha \beta\rangle$	indre produkt	kompleksts tal	$\sum_{i=1}^N \alpha_i \beta_i^* = \alpha_1^* \beta_1 + \alpha_2^* \beta_2 + \dots \alpha_N^* \beta_N$
$ \alpha\rangle \langle\beta $	ydre produkt	lineær operator	$\begin{pmatrix} \alpha_1 \beta_1^* & \alpha_1 \beta_2^* & \dots & \alpha_1 \beta_N^* \\ \alpha_2 \beta_1^* & \alpha_2 \beta_2^* & \dots & \alpha_2 \beta_N^* \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \alpha_N \beta_1^* & \alpha_N \beta_2^* & \dots & \alpha_N \beta_N^* \end{pmatrix}$

3.1.1 Egenskaber ved indre produkter

- For funktioner er det indre produkt givet ved:

$$\langle f|g\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)^* g(x) \, dx \quad (3.1)$$

- $\langle a\alpha + b\beta|\gamma\rangle = a^* \langle\alpha|\gamma\rangle + b^* \langle\beta|\gamma\rangle$, $a, b \in \mathbb{C}$. Antilinearitet
- $\langle\gamma|a\alpha + b\beta\rangle = a \langle\gamma|\alpha\rangle + b \langle\gamma|\beta\rangle$, $a, b \in \mathbb{C}$. Linearitet

- $\langle \alpha | \alpha \rangle \in \mathbb{R}_{\geq 0}$, for alle $|\alpha\rangle$,
- $\langle \alpha | \alpha \rangle = 0 \Rightarrow |\alpha\rangle = 0$
- $\langle \alpha | \beta \rangle^* = \langle \beta | \alpha \rangle$, for alle $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$
- $\langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle \geq |\langle \alpha | \beta \rangle|^2$, for alle $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$. (Cauchy-Schwarz ulighed)

3.1.2 Primære grunde til at bruge Diracnotation

- Diracnotation tillader »forskellige synspunkter« på udtryk. For eksempel:

$$\langle \alpha | \beta \rangle \langle \gamma | \hat{A} | \delta \rangle \langle \epsilon | \zeta \rangle. \quad (3.2)$$

Dette kan enten ses som ketten $|\zeta\rangle$, ganget med operatorerne $|\delta\rangle\langle\epsilon|$, \hat{A} og $|\beta\rangle\langle\gamma|$ og til sidst med braen $\langle\alpha|$; eller som tallet $\langle\alpha|\beta\rangle$ ganget med tallet $\langle\gamma|\hat{A}|\delta\rangle$, ganget med tallet $\langle\epsilon|\zeta\rangle$. Begge disse synspunkter er rigtige.

- ketter/braer beskrives let. Eksempelvis $|\text{kat}\rangle, |\uparrow\rangle, |+\rangle, |l, m, n\rangle$
- Kompletthedsrelationer: For enhver ortonormal basis; $\{|i\rangle : i = 1, 2, \dots, N\}$ (diskret) / $\{|x\rangle : x \in \mathbb{R}\}$ (kontinuert):

$$\sum_{i=1}^N |i\rangle\langle i| = \hat{1}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle\langle x| dx = \hat{1} \quad (3.3)$$

Og »indsætning af identitet«. Ved at indsætte en af disse to udtryk kan man bruge de »forskellige synspunkter« til at gøre en masse udregninger meget nemme.

3.1.3 Typer af baser

Vi beskæftiger os med to typer af baser:

- Diskrete baser: $\{|i\rangle : i = 1, 2, \dots, N\}$
hvor N kan være endeligt eller $N = \infty$.
- Kontinuerte baser: $\{|x\rangle : x \in \mathbb{R}\}$

Alle beregninger er helt analog mellem de to typer, såfremt man udskifter summer med integraler (og omvendt), og udskifter alle Kroneckerdelta med Diracdelta (eller omvendt). Disse har selvfølgelig de sædvanlige egenskaber

$$\sum_i f_i \delta_{ij} = f_j, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \delta(x - x') dx = f(x') \quad (3.4)$$

Alle baser, vi arbejder med, er ortonormale, så

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij}, \quad \text{for alle } i, j = 1, 2, \dots, N \quad (3.5)$$

$$\langle x | x' \rangle = \delta(x - x'), \quad \text{for alle } x, x' \in \mathbb{R}. \quad (3.6)$$

Det er dette, der tillader indsætning af identitet.

3.1.4 Repræsentation af en ket i en ortonormal basis

Repræsentation af en ket $|\psi\rangle$ i en ortonormal basis kan fås netop ved indsætning af identitet før ketten:

$$|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N |i\rangle \psi_i, \quad \psi_i = \langle i | \psi \rangle, \quad (3.7)$$

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle \psi(x) dx, \quad \psi(x) = \langle x | \psi \rangle. \quad (3.8)$$

I det diskrete tilfælde er det en N -dimensionel kompleks søjlevektor og i det kontinuerte en kompleks funktion af variablen x .

3.1.5 Repræsentation af en operator i en ortonormal basis

Repræsentation af en operator \hat{A} i en ortonormal basis fås ved indsætning af identitet før og efter operatoren:

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N |i\rangle \langle j| A_{ij}, \quad A_{ij} = \langle i|\hat{A}|j\rangle \quad (3.9)$$

$$\hat{A} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle \langle x'| A(x, x') dx dx', \quad A(x, x') = \langle x|\hat{A}|x'\rangle. \quad (3.10)$$

I diskrete tilfælde er \hat{A} repræsenteret ved en kompleks $N \times N$ matrix og i det kontinuerte en kompleks funktion af to variable. Det er disse ligninger, der svarer til ligning [3.81] i Griffiths, som bruges en del til opskrivning af matrixrepræsentationen af operatorer, hvis det vides, hvad de gør ved givne tilstande.

3.1.6 Eksempler

Eksempler på at bruge Diracnotation til repræsentation er:

1. $\langle \psi|\phi\rangle = \sum_{i=1}^N \psi_i^* \phi_i = [\psi]^\dagger [\phi]$, hvor $[\psi]$ er repræsentationen af ψ i den givne basis (det vi normalt bare skriver som vektorer/matricer i LinAlg).

$$\langle \psi|\phi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* \phi(x) dx.$$

$$\text{Og } \langle \psi|\psi\rangle = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = [\psi]^\dagger [\psi]$$

$$\langle \psi|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi(x)|^2 dx$$

2. $\langle \psi|\hat{A}|\phi\rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \psi_i^* A_{ij} \phi_j = [\psi]^\dagger [A][\phi]$

$$\langle \psi|\hat{A}|\phi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x)^* A(x, x') \phi(x') dx dx'$$

3. Ligningen $\hat{A}|\psi\rangle = |\phi\rangle$ kan skrives ved

$$\sum_{j=1}^N A_{ij} \psi_j = \phi_i, \text{ altså } [A][\psi] = [\phi], \text{ og}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} A(x, x') \psi(x') dx' = \phi(x).$$

3.1.7 Ændring af repræsentation af en ket

For at gå fra den gamle basis $\{|i\rangle : i = 1, 2, \dots, N\} / \{|x\rangle : x \in \mathbb{R}\}$ til den nye basis $\{|\tilde{i}\rangle : i = 1, 2, \dots, N\} / \{|\tilde{x}\rangle : x \in \mathbb{R}\}$, bruger vi

$$\tilde{\psi}_i = \sum_{j=1}^N u_{ij} \psi_j, \quad u_{ij} = \langle \tilde{i}|j\rangle \quad (3.11)$$

$$\tilde{\psi}(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} u(x, x') \psi(x') dx', \quad u(x, x') = \langle \tilde{x}|x'\rangle \quad (3.12)$$

hvor transformationsmatricen er unitær (så $u^\dagger u = uu^\dagger = I$, hvor I er enhedsmatricen). Denne formel kan nemt opnås ved indsætning af identitet i udtrykket $\langle \tilde{i}|\psi\rangle$, mellem braen og ketten.

3.1.8 Ændring af repræsentation af en operator

$$\tilde{A}_{ij} = \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N u_{ik} A_{kl} u_{jl}^*, \quad u_{ik} = \langle \tilde{i}|k\rangle, \quad u_{jl}^* = \langle l|\tilde{j}\rangle \quad (3.13)$$

$$\tilde{A}(x, x') = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} u(x, x'') A(x'', x''') u(x', x''')^* dx'' dx''', \quad (3.14)$$

$$u(x, x'') = \langle \tilde{x}|x''\rangle, \quad u(x', x''')^* = \langle x'''|\tilde{x}'\rangle. \quad (3.15)$$

Denne kan nemt fås ved indsætning af identitet to gange, i udtrykket $\langle \tilde{i}|\hat{A}|\tilde{j}\rangle$.

3.1.9 Positionsbasen og impulsbasen

To af de vigtigste baser i kvantemekanik er positionsbasen og impulsbasen:

$$\{|\tilde{x}\rangle : x \in \mathbb{R}\}, \quad \{|\tilde{p}\rangle : p \in \mathbb{R}\}. \quad (3.16)$$

Med transformationen mellem dem givet ved

$$u(p, x) = \langle p|x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{-ipx/\hbar}, \quad (3.17)$$

der er unitær:

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ip(x-x')/\hbar} dp = \delta(x - x') \quad (3.18)$$

Repræsentationen af en ket $|\psi\rangle$ i disse baser, $\psi(x)$ og $\psi(p)$ kaldes for positions/impuls-bølgefunktionerne:

$$|\psi\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} |x\rangle \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{+\infty} |p\rangle \psi(p) dp, \quad \psi(x) = \langle x|\psi\rangle, \quad \psi(p) = \langle p|\psi\rangle \quad (3.19)$$

Og disse er relaterede gennem Fouriertransformationen

$$\psi(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{-ipx/\hbar} dx, \quad \psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(p) e^{ipx/\hbar} dp \quad (3.20)$$

To af de vigtigste operatorer er \hat{x} og \hat{p} , der i positions og impulsbasen er givet ved

$$\langle x|\hat{x}|\psi\rangle = x\psi(x), \quad \langle p|\hat{x}|\psi\rangle = i\hbar \frac{d\psi(p)}{dp} \quad (3.21)$$

$$\langle x|\hat{p}|\psi\rangle = -i\hbar \frac{d\psi(x)}{dx}, \quad \langle p|\hat{p}|\psi\rangle = p\psi(p). \quad (3.22)$$

3.2 Observerbare størrelser og Hermitiske operatorer

Forventningsværdien af en observerbar størrelse $Q(p, x)$ bliver, i Diracnotation:

$$\langle Q \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi^* \hat{Q} \Psi dx = \langle \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle. \quad (3.23)$$

Idet det er en observerbar størrelse, må udfaldet af hver enkelt måling være reel, og dermed må gennemsnittet af en masse målinger (og dermed også forventningsværdien) være reel. Dermed fås

$$\langle Q \rangle^* = \langle Q \rangle \Leftrightarrow \langle \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle = \langle \hat{Q} | \Psi \rangle \langle \Psi |, \quad (3.24)$$

hvor det bruges, at kompleks konjugering ændrer rækkefølgen på det indre produkt. Operatorer med denne egenskab kaldes for **hermitiske** (eller selvadjungerede, i LinAlg). Dette betyder at **observerbare størrelse repræsenteres af hermitiske operatorer**. Normalt gælder:

$$\langle f | \hat{Q} | g \rangle = \langle \hat{Q}^\dagger f | g \rangle, \quad (\text{for alle } f, g), \quad (3.25)$$

hvor \hat{Q}^\dagger kaldes for den **hermitisk konjugerede** af operatoren. En operator er hermitisk, hvis $\hat{Q} = \hat{Q}^\dagger$. I diskrete baser, hvor operatorer beskrives ved matricer, fås den hermitisk konjugerede ved at **transponere og konjugere** matricen:

$$\hat{Q}^\dagger = (\hat{Q}^t)^*. \quad (3.26)$$

3.3 Bestemte tilstande

Normalt vil man, hvis man måler på observerbar Q , vil man få forskellige resultater hver gang (såfremt man har en samling af partikler, alle i Ψ , og man foretager én måling på hver). Hvis man derimod har en tilstand Ψ , således at enhver måling af Q giver en bestemt værdi q , kalder man denne tilstand for **bestemt**. (Please, ret mig hvis jeg tager fejl. Det var den bedste oversættelse jeg lige kunne finde, og jeg var der ikke til forelæsningen). Et eksempel på dette er stationære tilstande og Hamiltonoperatoren.

For bestemte tilstande må variansen være 0, eller:

$$\begin{aligned}\sigma^2 &\equiv \langle (\Delta\hat{Q})^2 \rangle = \langle (\hat{Q} - \langle Q \rangle)^2 \rangle = \langle (\hat{Q} - q)^2 \rangle \\ &= \langle \Psi | (\hat{Q} - q)^2 \Psi \rangle = \langle (\hat{Q} - q) \Psi | (\hat{Q} - q) \Psi \rangle = 0.\end{aligned}$$

Hvor det bruges at $\langle Q \rangle = q$, og at $\hat{Q} - q$ er hermitisk. Dette kan dog kun lade sig gøre, hvis $(\hat{Q} - q)\Psi = 0$, idet dette er den eneste funktion, hvis indre produkt er 0. Dermed:

$$\hat{Q}\Psi = q\Psi. \quad (3.27)$$

hvilket er **egenværdiligningen** for operatoren \hat{Q} . Her er Ψ en **egenfunktion** til \hat{Q} med **egenværdien** q . Dette betyder da, at **bestemte tilstande er egenfunktioner til \hat{Q}** .

Læg mærke til, at egenværdien er et tal, og at man dermed kan gange enhver konstant på en egenfunktion, og den vil stadig være en egenfunktion med samme egenværdi. 0 tælles ikke for en egenfunktion, idet den derfor vil være egenfunktion til alle lineære operatoren, med alle egenværdier. *Dog kan 0 sagtens være en egenværdi.* Samlingen af alle egenværdier for en operator kaldes for operatorens **spektrum**, og hvis der er flere funktioner (her tæller det ikke at gange dem med en konstant), der har samme egenværdi kaldes spektrummet for **degenereret**.

3.4 Egenfunktioner til hermitiske operatoren

Spektrummet af egenværdier til hermitiske operatoren (som Hamiltonoperatoren) kan enten være **diskrete** eller **kontinuert**. Egenfunktionerne til et diskret spektrum er en del af Hilbertrummet, og kan dermed beskrive fysiske tilstande. Til gengæld kan egenfunktioner til operatoren med et kontinuert spektrum *ikke* (alene) beskrive fysiske tilstande. En lineær kombination (med spredning i egenværdier) kan dog, i nogle tilfælde være normaliserbare, og dermed beskrive fysiske tilstande.

Der er et par meget nyttige egenskaber ved hermitiske operatoren. Disse gælder *altid* for diskrete spektra, men dog kun nogle gange (i lettere modificeret udgave) for kontinuerede spektra:

3.4.1 Diskrete spektra

Teorem 1. *Egenværdierne til hermitiske operatoren er reelle.*

Bevis. Lad \hat{Q} være en hermitisk operator, f være en egenfunktion til operatoren, med egenværdien q . Da er $q \langle f | f \rangle = q^* \langle f | f \rangle$, idet \hat{Q} brugt til højre giver q og \hat{Q} brugt til venstre giver q^* . Men da $f \neq 0$ (0 kan ikke være en egenfunktion), er $\langle f | f \rangle \neq 0$ og $q = q^*$. Dermed er q reel. \square

Teorem 2. *Egenfunktioner til en hermitisk operator, der hører til forskellige egenværdier, er ortogonale.*

Bevis. Lad \hat{Q} være en hermitisk operator, og f, g være egenfunktioner med q, q' som egenværdier. Da er $\langle f | \hat{Q}g \rangle = \langle \hat{Q}f | g \rangle$ og dermed $q' \langle f | g \rangle = q^* \langle f | g \rangle$. Men idet q er reel, og $q \neq q'$ må $\langle f | g \rangle = 0$, og dermed er de to funktioner ortogonale. \square

Dette er også grunden til, at de stationære tilstande for den uendelige potentialbrønd (eller harmoniske oscillator) er ortogonale, med reelle egenværdier: de er egenfunktioner til en Hamiltonoperator med diskrete egenværdier.

Ydermere, i endeligdimensionale vektorrum, udgør egenvektorer til en hermitisk operator en basis der udspænder hele vektorrummet. Beviset for dette kan dog ikke udvides til uendeligdimensionale vektorrum, hvormed det da tages som et aksiom:

Aksiom 1. *Egenfunktionerne til en observerbar (hermitisk) operator udgør et komplet sæt. Enhver velopførende funktion kan udtrykkes som en lineær kombination af dem.*

3.4.2 Kontinuerede spektra

For kontinuerede spektra er det ikke sikkert, at det indre produkt konvergerer, hvormed beviserne fra før falder sammen. Dog kan man opnå lignende resultater, hvis man **begrænser sig til reelle egenværdier**. Et eksempel er impulsoperatoren:

Lad $f_p(x)$ være egenfunktionen og p være egenværdien. Da fås differentialligningen og dennes løsning:

$$-i\hbar \frac{d}{dx} f_p(x) = p f_p(x), \quad \Rightarrow \quad f_p(x) = A e^{ipx/\hbar}. \quad (3.28)$$

Disse er ikke kvadratisk integrable for komplekse p , men for reelle værdier af p fås, hvad der svarer til ortonormalitet af en kontinuert basis (som Griffiths kalder for »Diracortonormalitet«):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_{p'}^* f_p dx = |A|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(p-p')x/\hbar} dx = |A|^2 2\pi\hbar \delta(p-p'). \quad (3.29)$$

Og hvis $A = 1/\sqrt{2\pi\hbar}$ fås:

$$f_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{ipx/\hbar}, \quad \langle f_{p'} | f_p \rangle = \delta(p-p') \quad (3.30)$$

Ydermere udgør de et komplet sæt (ikke underligt, idet de jo er trigonometriske funktioner):

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} c(p) f_p(x) dp = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \int_{-\infty}^{+\infty} c(p) e^{ipx/\hbar} dp, \quad c(p') = \langle f_{p'} | f \rangle \quad (3.31)$$

Hvilket netop er Fouriertransformationen!

Dette gør sig gældende for alle hermiteske operatorer, hvis spektrum er kontinuert. **Såfremt deres egenværdier er reelle** vil egenfunktionerne være Diracortonormale og komplette.

3.5 Generaliseret statistisk fortolkning

Hvis du måler en observerbar $Q(x, p)$ for en partikel i tilstanden $\Psi(x, t)$, så får du med sikkerhed en af egenværdierne til operatoren $\hat{Q}(x, -i\hbar dx/dt)$. Hvis operatorens spektrum er diskret, vil sandsynligheden for, at du får en given egenværdi q_n være givet ved det absolutkvadratet af det indre produkt mellem egenfunktionen f_n til egenværdien q_n , og bølgefunktionen Ψ :

$$P(q_n) = |c_n|^2, \quad c_n = \langle f_n | \Psi \rangle. \quad (3.32)$$

Er spektrummet derimod kontinuert, med reelle egenværdier $q(z)$ og deres Diracortonormaliserede egenfunktioner $f_z(x)$, er sandsynligheden for at få en egenværdi i området dz givet ved

$$|c(z)|^2 dz, \quad c(z) = \langle f_z | \Psi \rangle. \quad (3.33)$$

Efter målingen vil bølgefunktionen kollapse til den associerede egenfunktion (eller i det kontinuerte tilfælde, et smalt område omkring egenfunktionen).

Egenfunktionerne til en observerbar operator udgør et komplet sæt, så bølgefunktionen kan skrives som en lineær kombination af dem

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n(t) f_n(x), \quad c_n = \langle f_n | \psi \rangle. \quad (3.34)$$

Den samlede sandsynlighed må være givet ved summen over absolutkvadraterne af c_n , hvilket også må være lig 1:

$$\sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (3.35)$$

Dette fås også fra normaliseringen af bølgefunktionen. På samme vis fås forventningsværdien af en observerbar ved at summere over egenværdierne, ganget med sandsynligheden for at få hver egenværdi:

$$\langle Q \rangle = \sum_n q_n |c_n|^2. \quad (3.36)$$

3.6 Usikkerhedsprincippet

Det generelle usikkerhedsprincip kan bevises forholdsvis hurtigt (Griffiths bruger lige over én side). Jeg gider dog ikke helt at gøre det, andet end lige at give de grove udregninger og definitioner:

For enhver observerbar A fås

$$\sigma_A^2 = \langle (\hat{A} - \langle A \rangle) \Psi | (\hat{A} - \langle A \rangle) \Psi \rangle = \langle f | f \rangle, \quad (3.37)$$

og lignende for B : $\sigma_B^2 = \langle g | g \rangle$, med $g \equiv (\hat{B} - \langle B \rangle) \Psi$. Herfra kan man bruge Schwarz-uligheden samt trekantuligheden for komplekse tal, til at omskrive uligheden til

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left(\frac{1}{2i} [\langle f | g \rangle - \langle g | f \rangle] \right)^2, \quad (3.38)$$

hvor og videre $\langle f|g\rangle = \langle \hat{A}\hat{B}\rangle - \langle A\rangle\langle B\rangle$ samt $\langle g|f\rangle = \langle \hat{B}\hat{A}\rangle - \langle A\rangle\langle B\rangle$. Da fås $\langle f|g\rangle - \langle g|f\rangle = \langle [\hat{A}, \hat{B}]\rangle$, hvor $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$ er kommutatoren for de to operatorer. Dermed fås

$$\sigma_A^2 \sigma_B^2 \geq \left(\frac{1}{2i} \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right)^2, \quad (3.39)$$

der er det **generaliserede usikkerhedsprincip**.

Læg mærke til, at det afhænger af forventningsværdien af kommutatoren mellem de to operatorer. Dette vil sige, at hvis de to operatorer kommuterer, så er der intet usikkerhedsprincip for de to kommutatorer. Hvis de to operatorer dog *ikke* kommuterer, kaldes de for **inkompatible** operatorer. Disse kan ikke have et komplet sæt af fælles egenfunktioner, hvilket er en konsekvens af, at ikkekommuterende matricer ikke kan diagonaliseres samtidigt. For kompatible operatorer er dette dog ikke et problem, de kan nemlig sagtens have et fælles komplet sæt af egenfunktioner.

3.7 Den mindst-usikre bølgepakke

Både grundtilstanden for den harmoniske oscillator og den Gaussiske bølgepakke for den frie partikel rammer bunden af Heisenbergs usikkerhedsprincip. Usikkerhedsprincippet, som det står i (3.38), bliver en lighed, når $g(x) = cf(x)$, med c rent imaginært (dette er fordi man bruger den imaginære del af et komplekst tal, fra trekantsuligheden). For Heisenbergs usikkerhedsprincip giver dette

$$\left(-i\hbar - \frac{d}{dx} \langle p \rangle \right) \Psi = ia(x - \langle x \rangle) \Psi, \quad (3.40)$$

der er en differentialligning i x , med løsningen

$$\Psi(x) = Ae^{-a(x - \langle x \rangle)^2 / 2\hbar} e^{i\langle p \rangle x / \hbar}. \quad (3.41)$$

Denne bølgefunktion er da en Gaussisk funktion, ligesom både grundtilstanden til den harmoniske oscillator og den Gaussiske bølgepakke.

3.8 Den tidsligt afledte af en operators forventningsværdi

Et mål for, hvor hurtigt et system udvikler sig, er den tidsligt afledte af en operators forventningsværdi. Denne er givet ved

$$\frac{d}{dt} \langle Q \rangle = \frac{d}{dt} \langle \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle = \left\langle \frac{d\Psi}{dt} | \hat{Q} | \Psi \right\rangle + \langle \Psi | \frac{d\hat{Q}}{dt} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{Q} | \frac{d\Psi}{dt} \rangle. \quad (3.42)$$

Schrödingerligningen siger $i\hbar \partial \Psi / \partial t = \hat{H} \Psi$, så

$$\frac{d}{dt} \langle Q \rangle = -\frac{1}{i\hbar} \langle \hat{H} \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle + \frac{1}{i\hbar} \langle \Psi | \hat{Q} \hat{H} | \Psi \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} \right\rangle \quad (3.43)$$

Men idet \hat{H} er hermitisk, så er $\langle \hat{H} \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} \hat{Q} | \Psi \rangle$, og dermed er de to første led netop forventningsværdien af kommutatoren mellem \hat{H} og \hat{Q} (så er der lige lidt med nogle konstanter), og da fås

$$\frac{d}{dt} \langle Q \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{Q}] \rangle + \left\langle \frac{\partial \hat{Q}}{\partial t} \right\rangle. \quad (3.44)$$

4 Kvant i 3D

4.1 Kommuterende operatorer

Vi begynder med et vigtigt resultat om kommuterende operatorer:

Teorem 3. *Antag at vi har to kommuterende hermitiske operatorer: $[\hat{P}, \hat{Q}] = 0$. Da eksisterer der et komplet sæt af fælles egentilstande. Altså at der eksisterer et komplet set af tilstande $\{ |p, q\rangle \}$, så*

$$\hat{P}|p, q\rangle = p|p, q\rangle \quad \text{og} \quad \hat{Q}|p, q\rangle = q|p, q\rangle. \quad (4.1)$$

Dette giver anledning til følgende konsekvenser

- **Kommuterende operatorer kan kendes samtidig**
- **Kommuterende operatorer kan måles samtidig**
- De følgende 4 ting er ækvivalente: $[\hat{P}, \hat{Q}] = 0 \Leftrightarrow \hat{P}$ og \hat{Q} har et komplet set af fælles egentilstande $\Leftrightarrow \hat{P}$ og \hat{Q} kan kendes samtidig $\Leftrightarrow \hat{P}$ og \hat{Q} kan måles samtidig

4.2 Schrödinger i 3D

I 3 dimensioner er impulsoperatoren givet ved

$$\mathbf{p} \rightarrow \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla, \quad (4.2)$$

og hele Schrödingerligningen er

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V\Psi \quad (4.3)$$

Normaliseringsbetingelsen lyder her

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |\Psi|^2 d^3 \mathbf{r} = 1. \quad (4.4)$$

Hvis potentialet er stationært, vil der være et komplet set af stationære tilstande

$$\Psi_n(\mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}, \quad (4.5)$$

hvor ψ_n som før opfylder den tidsuafhængige Schrödingerligning

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi \quad (4.6)$$

Og den generelle løsning er en superposition:

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum c_n \psi_n(\mathbf{r}) e^{-iE_n t/\hbar}. \quad (4.7)$$

I tre dimensioner lyder de **kanoniske kommutatorer**

$$[r_i, p_j] = -[p_i, r_j] = -i\hbar \delta_{ij}, \quad [r_i, r_j] = [p_i, p_j] = 0 \quad (4.8)$$

Og **Heisenbergs usikkerhedsprincip** lyder

$$\sigma_x \sigma_{p_x} \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \sigma_y \sigma_{p_y} \geq \frac{\hbar}{2}, \quad \sigma_z \sigma_{p_z} \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (4.9)$$

Men der er ingen restriktion på $\sigma_x \sigma_{p_y}$, eksempelvis.

4.2.1 Separation af de variable

Som oftest er potentialet rotationelt symmetrisk, således at vi kan bruge separation af de variable i sfæriske koordinater. Den tidsuafhængige Schrödingerligning lyder

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} + \left(r^2 \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \right] + V\psi = E\psi \quad (4.10)$$

4.2.2 Symmetribetragtninger

Potentialet for brintatomet er givet ved

$$V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} \quad (4.11)$$

og da det er rotationelt symmetrisk, vil Hamiltonoperatoren også være rotationelt symmetrisk (den kinetiske del er et skalarprodukt, så denne er også symmetrisk). Dette betyder, at impulsmomentsoperatorene $\hat{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \hat{\mathbf{p}}$ kommuterer med Hamiltonoperatoren:

$$[\hat{\mathbf{L}}, \hat{H}] = 0. \quad (4.12)$$

her er $\hat{\mathbf{L}}$ en vektor, og det vil sige at hver af vektorkomponenterne \hat{L}_x , \hat{L}_y og \hat{L}_z alle kommuterer med Hamiltonoperatoren.

Dette fås nemt, hvis man udregner kommutatoren for komponenterne med Hamiltonoperatoren, i sfæriske koordinater. Betydelsen af dette er, at i følge (3.44) fås

$$\frac{d}{dt}\langle \hat{L}_z \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [\hat{H}, \hat{L}_z] \rangle + \langle \frac{\partial \hat{L}_z}{\partial t} \rangle = 0 \quad (4.13)$$

idet $[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0$ og \hat{L}_z også er tidsuafhængig. Dermed er der **bevarelse af impulsmoment**, såfremt potentialet er symmetrisk!

4.3 Impulsmoment

Klassisk er impulsmomentet givet ved

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} \quad (4.14)$$

eller

$$L_x = yp_z - zp_y, \quad L_y = zp_x - xp_z, \quad L_z = xp_y - yp_x, \quad (4.15)$$

med $p_x \rightarrow -i\hbar\partial/\partial x$, $p_y \rightarrow -i\hbar\partial/\partial y$ og $p_z \rightarrow -i\hbar\partial/\partial z$. Ud fra de kanoniske kommutatorer i 3 dimensioner får vi

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar\hat{L}_z, \quad [\hat{L}_y, \hat{L}_z] = i\hbar\hat{L}_x, \quad [\hat{L}_z, \hat{L}_x] = i\hbar\hat{L}_y. \quad (4.16)$$

Og usikkerhedsprincippet siger

$$\sigma_{L_x}\sigma_{L_y} \geq \frac{\hbar}{2} |\langle L_z \rangle| \quad (4.17)$$

med lignende for de andre kombinationer. Dermed kan der ikke være fælles egentilstande for de individuelle impulsmomentskomponenter. Til gengæld gælder dette ikke for det samlede impulsmoment $\hat{L}^2 \equiv \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$:

$$[\hat{L}^2, \hat{\mathbf{L}}] = 0, \quad (4.18)$$

igen med 3 komponenter. Vi fokuserer da på at finde fælles egentilstande for \hat{L}^2 og \hat{L}_z , hvor

$$\hat{L}^2 f = \lambda f, \quad \hat{L}_z f = \mu f. \quad (4.19)$$

Denne gang indfører vi følgende hæve/sænkeoperatorer

$$\hat{L}_{\pm} \equiv \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \quad (4.20)$$

der kommuterer på følgende måde:

$$[\hat{L}_z, \hat{L}_{\pm}] = \pm\hbar\hat{L}_{\pm}, \quad [\hat{L}^2, \hat{L}_{\pm}] = 0. \quad (4.21)$$

Lader vi denne virke på egentilstanden for \hat{L}^2 får vi

$$\hat{L}^2(\hat{L}_{\pm}f) = \lambda(\hat{L}_{\pm}f), \quad (4.22)$$

Så $\hat{L}_{\pm}f$ er altså også en egentilstand til \hat{L} , med samme egen værdi som f . For \hat{L}_z fås

$$\hat{L}_z(\hat{L}_{\pm}f) = (\mu \pm \hbar)(\hat{L}_{\pm}f), \quad (4.23)$$

Så hæve/sænkeoperatorerne ændrer altså ikke på det samlede impulsmoment, men blot hvor meget det »peger i z -retningen«. For et givent λ får vi da en stige af tilstande, hver separeret med én enhed af \hbar i egenverdi for L_z . På et tidspunkt må der dog være et øverste trin, idet z -komponenten ellers ville overstige det samlede impulsmoment:

$$\hat{L}_+ f_t = 0, \quad (4.24)$$

hvor f_t er det øverste trin. Her kaldes egenverdien for \hat{L}_z for $\hbar l$, så:

$$\hat{L}_z f_t = \hbar l f_t, \quad \hat{L}^2 f_t = \lambda f_t. \quad (4.25)$$

Det samlede impulsmomentsoperator kan skrives som

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_+ \hat{L}_- + \hat{L}_- \hat{L}_+ + \hbar \hat{L}_z. \quad (4.26)$$

Ved dette fås

$$\lambda = \hbar^2 l(l+1) \quad (4.27)$$

hvilket altså giver λ (egenverdi for \hat{L}^2) ved den maksimale egenverdi for \hat{L}_z . Af den samme årsag som før, må der nødvendigvis være et »nederste« trin, således at

$$\hat{L}_- f_b = 0, \quad \hat{L}_z f_b = \hbar \bar{l} f_b, \quad \hat{L}^2 f_b = \lambda f_b. \quad (4.28)$$

Og som før kan λ udtrykkes ved egenverdien til \hat{L}_z :

$$\lambda = \hbar^2 \bar{l}(\bar{l}-1) \quad (4.29)$$

med dette fås at $l(l+1) = \bar{l}(\bar{l}-1)$, og den eneste *ikkeabsurde* løsning er

$$\bar{l} = -l \quad (4.30)$$

Det vil sige, der er $2l+1$ egentilstande for \hat{L}_z , med værdierne $m\hbar$, der går fra $-l$ til $+l$ i heltalsskridt. l kan enten være et heltal eller et »halvtal« (heltal divideret med 2). Det viser sig, at halvtallige l ikke er fysiske tilstande, men rettere beskriver partiklernes spin. For at opsummere, så er egentilstandene karakteriseret ved 2 (kvante)tal, m og l :

$$\hat{L}^2 |l, m\rangle = \hbar^2 l(l+1) |l, m\rangle, \quad \hat{L}_z |l, m\rangle = \hbar m |l, m\rangle \quad (4.31)$$

med

$$l = 0, 1, 2, \dots, \quad m = -l, -l+1, \dots, 0, 1, \dots, l \quad (4.32)$$

hvor igen, l er nødt til at være et heltal. Disse tilstande $|l, m\rangle$ er givet ved de sfæriske harmonier: $|l, m\rangle = Y_l^m$, som du måske kan huske fra MatF1.

Hæve/sænkeoperatorerne ændrer værdien af m med én enhed

$$\hat{L}_\pm |l, m\rangle = A_l^m |l, m \pm 1\rangle \quad (4.33)$$

hvor $A_l^m = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m \pm 1)} = \hbar \sqrt{(l \mp m)(l \pm m + 1)}$. Bruger man \hat{L}_+ skal man vælge den øverste af A_l^m , mens hvis man bruger \hat{L}_- skal man bruge den nederste. Eksempel:

$$\hat{L}_+ f_l^m = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} f_l^{m+1}, \quad \hat{L}_- f_l^m = \hbar \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} f_l^{m-1} \quad (4.34)$$

Bemærk, at hvis man bruger \hat{L}_+ på f_l^l bliver $A_l^l = \hbar \sqrt{l(l+1) - l(l+1)} = 0$, og ligeledes \hat{L}_- på f_l^{-l} : $A_l^{-l} = \hbar \sqrt{l(l+1) - (-l)(-l-1)} = \hbar \sqrt{l(l+1) - l(l+1)} = 0$, præcis som forventet. Man kan ikke hæve/sænke m over/under l .

4.3.1 L-operatorerne, andre former

Der er et par vigtige resultater (ud over, selvfølgelig, at vi får de sfæriske harmonier ud), som jeg lige vil pointere: Ved at opskrive gradienten i sfæriske koordinater, kan man opskrive $\hat{\mathbf{L}}$ som:

$$\hat{L}_x = \frac{\hbar}{i} \left(-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right), \quad \hat{L}_y = \frac{\hbar}{i} \left(+\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (4.35)$$

$$\hat{L}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (4.36)$$

Hæve/sænkeoperatorerne er givet ved

$$\hat{L}_{\pm} = \pm \hbar e^{\pm i\phi} \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \pm i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (4.37)$$

Og \hat{L}^2 er givet ved

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]. \quad (4.38)$$

Ydermere kan \hat{L}_x og \hat{L}_y skrives ved hæve/sænkeoperatorerne:

$$\hat{L}_x = \frac{1}{2}(\hat{L}_+ + \hat{L}_-), \quad \hat{L}_y = \frac{1}{2i}(\hat{L}_+ - \hat{L}_-) \quad (4.39)$$

4.4 Brint og den radielle ligning

Med alt dette i baghovedet, har vi fundet den ene del af bølgefunktionerne, nemlig den angulære del. Denne viste sig at være givet ved sfæriske harmonier. Den samlede løsning til den tidsuafhængige Schrödingerligning er da:

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (4.40)$$

Det viser sig ydermere nemlig, at den radielle del R_{nl} ikke afhænger af m . Dette giver også god mening: m specificerer (på en måde) retningen af det angulære moment, og da ligningen er radiel, er dette ubetydeligt. Den afhænger dog af kvantetallet n , men det er jo bare som vi kender det fra den endimensionelle Schrödingerligning.

Ved at hygge lidt med Hamiltonoperatoren og denne funktion får man følgende ligning

$$E_{nl} R_{nl}(r) = \left[\frac{1}{2mr^2} \left(-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) \hbar^2 l(l+1) \right) + V(r) \right] R_{nl}(r). \quad (4.41)$$

Hvor E_{nl} er separationskonstanten som vi kender den. Denne afhænger af kvantetallene n og l , og den samlede bølgefunktion afhænger da af l , der specificerer det angulære moments størrelse, m der specificerer dets retning (sådan da) og n , der er med til at beskrive tilstandens energi. Med alt dette, så er vi tilbage til en Schrödingerligning, i én dimension! Hold nu fast da.

For lige at gøre den lidt pænere foretager vi lige et variabelskift til

$$u(r) \equiv r R(r), \quad (4.42)$$

hvormed ligningen bliver

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[V + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = E u. \quad (4.43)$$

Denne har identisk form til den endimensionelle Schrödingerligning, ud over at det effektive potential

$$V_{\text{eff}} = V + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (4.44)$$

indeholder de såkaldte »centrifugalled«, der slynger partikler væk fra origo, som (den »fiktive«) centrifugalkraft gør i klassisk mekanik. Normaliseringen lyder da

$$\int_0^\infty |u|^2 dr = 1. \quad (4.45)$$

4.5 Brint

Så er tiden endelig kommet, vi skal kigge på brint! Fra Coloumbs lov og EL1 ved vi, at potentialet er givet ved

$$V(r) = -\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0} \frac{1}{r}, \quad (4.46)$$

hvormed den radielle ligning bliver

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[-\frac{e^2}{2\pi\epsilon_0} \frac{1}{r} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u = Eu. \quad (4.47)$$

Dette potential tillader både positive energier, der beskriver proton-elektron-spredning, samt negative energier, der beskriver brints bundne tilstande. Det er de sidste vi kigger på.

For at gøre tingene lidt pænere indfører vi

$$\kappa \equiv \frac{\sqrt{-2mE}}{\hbar} \quad (4.48)$$

der er reel og positiv, idet E er negativ. Divideres ligningen med E fås

$$\frac{1}{\kappa^2} \frac{d^2 u}{dr^2} = \left[1 - \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \kappa} \frac{1}{r} + \frac{l(l+1)}{(\kappa r)^2} \right] u. \quad (4.49)$$

Og hvis vi så indfører

$$\rho \equiv \kappa r, \quad \rho_0 \equiv \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 \kappa}, \quad (4.50)$$

Bliver ligningen *rigtig* pæn:

$$\frac{du^2}{d\rho^2} = \left[1 - \frac{\rho_0}{\rho} + \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] u. \quad (4.51)$$

Lad os kigge på de asymptotiske tilfælde: $\rho \rightarrow \text{infy}$ og $\rho \rightarrow 0$. For det første tilfælde dominerer konstanten i parentes, så

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = u, \quad u(\rho) = Ae^{-\rho} + Be^{\rho} \quad (4.52)$$

hvor $B = 0$, da dette led ellers eksploderer. Så for $\rho \rightarrow \infty$ fås

$$u(\rho) \sim Ae^{-\rho}. \quad (4.53)$$

I det andet tilfælde, for $\rho \rightarrow 0$, dominerer det centrifugale led, og ligningen lyder

$$\frac{d^2 u}{d\rho^2} = \frac{l(l+1)}{\rho^2} u, \quad u(\rho) = C\rho^{l+1} + D\rho^{-l}, \quad (4.54)$$

men $D = 0$ idet $\rho^{-l} \rightarrow \infty$ for $\rho \rightarrow 0$. Dermed

$$u(\rho) \sim C\rho^{l+1}. \quad (4.55)$$

Så den umiddelbare form lyder

$$u(\rho) = \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho), \quad (4.56)$$

hvor $v(\rho)$ er en funktion der, så at sige, »rydder op« i udtrykket. Ved indsætning fås

$$\rho \frac{d^2 v}{d\rho^2} + 2(l+1-\rho) \frac{dv}{d\rho} + [\rho_0 - 2(l+1)]v = 0 \quad (4.57)$$

og vi antager, at v kan udtrykkes som en potensrække: $V(\rho) = \sum_{j=0}^{\infty} c_j \rho^j$. Ved at indsætte dette kan man få en dejlig rekursionsformel, der lyder

$$c_{j+1} = \left\{ \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} \right\} c_j. \quad (4.58)$$

Problemet er dog, at for store værdier af j , vil v gå som en eksponentialfunktion, og det var netop dette vi prøvede at undgå. Dermed må potensrækken ende et sted, og der må altså være en maksimumsværdi af j , så

$$c_{j_{\max}+1} = 0, \quad \Rightarrow \quad 2(j_{\max} + l + 1) - \rho_0 = 0. \quad (4.59)$$

Hvis vi definerer

$$n \equiv j_{\max} + l + 1, \quad (4.60)$$

får vi

$$\rho_0 = 2n \quad (4.61)$$

men idet ρ_0 giver energierne, får vi

$$E = -\frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} = -\frac{me^4}{8\pi^2 \epsilon_0^2 \hbar^2 \rho_0^2}, \quad (4.62)$$

og de tilladte energier er

$$E_n = -\left[\frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad E_1 = -13.6 \text{ eV} \quad (4.63)$$

hvilket er **Bohrformlen**, og E_1 er grundtilstandens energi. Med dette fås

$$\kappa = \left(\frac{me^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar^2} \right) \frac{1}{n} = \frac{1}{an}, \quad a \equiv \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} = 0.529 \cdot 10^{-10} \text{ m}. \quad (4.64)$$

hvor a kaldes for **Bohrradiussen**. Med dette fås ρ til

$$\rho = \frac{r}{an}. \quad (4.65)$$

Men vi skal stadig lige finde $v(\rho)$. Denne er stadig et polinomium af grad $j_{\max} = n - l - 1$ i ρ , med koefficienter, der bestemmes af rekursionsformlen (ud over lidt normaliseringssnak):

$$c_{n+1} = \frac{2(j+l+1-n)}{(j+1)(j+2l+2)} c_j. \quad (4.66)$$

Den samlede bølgefunktion lyder

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (4.67)$$

og grundtilstanden ($n = 1, l = m = 0$) giver $c_1 = 0$ med $j = 0$. Dermed er $v(\rho)$ en konstant:

$$R_{10}(r) = \frac{c_0}{a} e^{-r/a}, \quad (4.68)$$

hvor $c_0 = 2/\sqrt{a}$, hvilket kan vises ved et hyggeligt integral. $Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$, så grundtilstanden er

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}. \quad (4.69)$$

4.5.1 Tilladte værdier af kvantetallene

For arbitrære n , er de tilladte værdier af l givet ved

$$l = 0, 1, 2, \dots, n-1. \quad (4.70)$$

og for hvert l er der $2l+1$ tilladte værdier af m :

$$m = -l, -l+1, \dots, l-1, l. \quad (4.71)$$

Fy for Søren(sen). Dermed er den samlede udartning (antal tilstande med samme energi) er

$$d(n) = \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = n^2. \quad (4.72)$$

$v(\rho)$, givet ved rekursionsformlen, er en velkendt funktion for matematikere: Det er **associerede Laguerrepolynomier** (op til en normaliseringsfaktor):

$$v(\rho) = L_{n-l-1}^{2l+1}(2\rho), \quad L_{q-p}^p(x) \equiv (-1)^p \left(\frac{d}{dx} \right)^p L_q(x) \quad (4.73)$$

hvor $L_q(x)$ er det q 'te Laguerrepolynomium, givet ved

$$L_q(x) \equiv e^x \left(\frac{d}{dx} \right)^q (e^{-x} x^q). \quad (4.74)$$

En liste over de første par polynomier (associerede eller ej) er givet i sidste sektion af kapitlet. De normaliserede bølgefunktioner for hydrogen er givet ved

$$\psi_{nlm} = \sqrt{\left(\frac{2}{na} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-r/na} \left(\frac{2r}{na} \right)^l [L_{n-l-1}^{2l+1}(2r/na)] Y_l^m(\theta, \phi). \quad (4.75)$$

Disse er indbyrdes ortonormale:

$$\int \psi_{nlm}^* \psi_{n'l'm'} r^2 \sin \theta \, dr \, d\theta \, d\phi = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}. \quad (4.76)$$

Dette følger fra den indbyrdes ortonormalitet af de sfæriske harmonier, og fordi (for $n \neq n'$) at de er egenfunktioner til \hat{H} , med forskellige egenverdier. De første par radiale bølgefunktioner er givet i sidste sektion af dette kapitel.

4.5.2 Hydrogens spektrum

I teorien, så vil et hydrogenatom i en stationær tilstand ($n = n_i$) forblive i denne tilstand, men hvis den pertuberes, så vil den falde ned til en lavere energitilstand ($n = n_f$) og udsende et foton, hvis energi er givet ved

$$E_\gamma = E_i - E_f = -13.6 \text{ eV} \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) = h\nu \quad (4.77)$$

Bølgelængden er givet ved Rydbergformlen

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right), \quad R \equiv \frac{m}{4\pi c \hbar^3} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = 1.097 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}. \quad (4.78)$$

hvor R kaldes for Rydbergs konstant. Overgange til grundtilstanden ($n_f = 1$) kaldes for **Lymanserien** og er i det ultraviolette spektrum. Overgange til første exciterede tilstand ($n_f = 2$) kaldes for **Balmerserien** og er i den synlige del af spektret.

4.6 Spin

Ud over det ordinære (orbitale) impulsmoment, så har hydrogen (og partikler generelt) også et indbygget impulsmoment, kaldet spin (fordi det minder om spin-impulsmoment for klassiske partikler, der roterer om sig selv. Det gør elektroner dog ikke, fordi de er, så vidt vi ved bogstavelige punktpartikler). Dette impulsmoment afhænger ikke af rumlige koordinater, og der kan dermed ikke opskrives en bølgefunktion for det. Dermed bruges der også braketnotation til at beskrive dem.

Udledningen er helt analogt til det orbitale impulsmoment, og vi starter da med kommutationrelationerne (der tages som postulater for nu):

$$[\hat{S}_x, \hat{S}_y] = i\hbar \hat{S}_z, \quad [\hat{S}_y, \hat{S}_z] = i\hbar \hat{S}_x, \quad [\hat{S}_z, \hat{S}_x] = i\hbar \hat{S}_y. \quad (4.79)$$

Da opfylder egenvektorerne til \hat{S}^2 og \hat{S}_z også

$$\hat{S}^2 |s, m\rangle = \hbar^2 s(s+1) |s, m\rangle, \quad \hat{S}_z |s, m\rangle = \hbar m |s, m\rangle \quad (4.80)$$

hvor m også bruges som egenverdi for \hat{S}_z . Og til sidst også hævesænkeoperatorerne

$$\hat{S}_\pm |s, m\rangle = \hbar \sqrt{s(s+1) - m(m \pm 1)} |s, m \pm 1\rangle, \quad \hat{S}_\pm \equiv \hat{S}_x \pm i\hat{S}_y \quad (4.81)$$

Det viser sig, at de tilladte værdier af s er helt fundamentale til partiklerne, og disse kan da ikke ændres. Eksempelvis har pi mesoner spin 0, elektroner (samt protoner og neutroner) har spin 1/2, fotoner spin 1 og så videre.

Definitionerne på hæve-sænkeoperatorerne kan inverteres, hvilket giver udtryk for \hat{S}_x og \hat{S}_y :

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-), \quad \hat{S}_y = \frac{1}{2i}(\hat{S}_+ - \hat{S}_-) \quad (4.82)$$

4.6.1 Spin 1/2

Elektroner, protoner, neutroner, samt alle kvarker og leptoner har spin $s = 1/2$, hvormed det klart er det vigtigste tilfælde. Disse har da blot to egentilstande: $|1/2, 1/2\rangle$ (kaldet spin-op, og ofte betegnet $|\uparrow\rangle$) og $|1/2, -1/2\rangle$ (kaldet spin-ned, betegnet $|\downarrow\rangle$). Med dette kan den generelle tilstand af en spin-1/2 partikel beskrives ved en søjlematrix med to indgange (også kaldt en **spinor**):

$$\chi = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = a\chi_+ + b\chi_-, \quad \chi_+ = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_- = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad |a|^2 + |b|^2 = 1. \quad (4.83)$$

Operatorerne er da 2×2 matricer, givet ved

$$\mathbf{S}^2 = \frac{3}{4}\hbar^2 \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S}_+ = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S}_- = \hbar \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.84)$$

Og de regulære spinmatricer er

$$\mathbf{S} = \frac{\hbar}{2} \boldsymbol{\sigma} \quad (4.85)$$

med

$$\sigma_x \equiv \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y \equiv \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (4.86)$$

der kaldes for **Pauli spin-matricerne** (Prøv at konstruere hæve/sænkeoperatorerne ud fra x og y , og omvendt, som i ligningerne (4.81) og (4.82)). Det bemærkes, at \hat{S}^2 og $\hat{\mathbf{S}}$ alle er hermitiske, og dermed observerbare, mens \hat{S}_\pm ikke er det. Egenspinorerne til \hat{S}_z er

$$\chi_+^z = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \text{egenværdi } +\hbar/2, \quad \chi_-^z = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \text{egenværdi } -\hbar/2. \quad (4.87)$$

Og egenspinorerne til \hat{S}_x er (fås ved først at finde matricens egenværdier og så egenvektorer, samt normalisere dem).

$$\chi_+^x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \text{egenværdi } +\hbar/2, \quad \chi_-^x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \text{egenværdi } -\hbar/2. \quad (4.88)$$

Den generelle spinor kan skrives ved

$$\chi = \frac{a+b}{\sqrt{2}}\chi_+^x + \frac{a-b}{\sqrt{2}}\chi_-^x \quad (4.89)$$

og sandsynlighederne for at måle $\hbar/2$ er $|a+b|^2/2$ og for at måle $-\hbar/2$ er $|a-b|^2/2$. Egenspinorerne for \hat{S}_y , til sidst, er

$$\chi_+^y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -i \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \text{egenværdi } +\hbar/2, \quad \chi_-^y = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} i \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \text{egenværdi } -\hbar/2, \quad (4.90)$$

Og den generelle spinor er

$$\chi = \frac{b+ia}{\sqrt{2}}\chi_+^y + \frac{b-ia}{\sqrt{2}}\chi_-^y \quad (4.91)$$

med sandsynlighederne for $\hbar/2$: $|b+ia|^2/2$ og for $-\hbar/2$: $|b-ia|^2/2$.

4.6.2 Elektroner i et magnetfelt

En roterende, elektrisk ladet partikel udgør en magnetisk dipol. Dets magnetiske dipolmoment er

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \mathbf{S}, \quad (4.92)$$

hvor γ kaldes det gyromagnetiske forhold. Når dipolen placeres i et magnetfelt \mathbf{B} , oplever det et kraftmoment $\boldsymbol{\mu} \times \mathbf{B}$, og energien tilhørende dette kraftmoment er da

$$\mathbf{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}, \quad (4.93)$$

hvormed Hamiltonoperatoren for en *stationær* spin-partikel er

$$\mathbf{H} = -\gamma \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} \quad (4.94)$$

Larmor precession. Lad en spin-1/2 være stationær i et homogent magnetfelt $\mathbf{B} = B_0 \hat{k}$. Da er Hamiltonoperatoren

$$\mathbf{H} = -\gamma B_0 \mathbf{S}_z = -\frac{\gamma B_0 \hbar}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (4.95)$$

Og egentilstandene er de samme som for \hat{S}_z :

$$\begin{cases} \chi_+, & \text{med energien } E_+ = -(\gamma B_0 \hbar)/2, \\ \chi_-, & \text{med energien } E_- = +(\gamma B_0 \hbar)/2. \end{cases} \quad (4.96)$$

Da er energien lavest, hvis dipolen peger *med* felte, som i det klassiske tilfælde. Den generelle løsning til den tidsafhængige Schrödingerligning fås da ved at smide den karakteristiske tidsfaktor på

$$\chi(t) = a\chi_+ e^{-iE_+ t/\hbar} + b\chi_- e^{-iE_- t/\hbar} = \begin{pmatrix} a e^{i\gamma B_0 t/2} \\ b e^{-i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix} \quad (4.97)$$

a og b fås ud fra begyndelsesbetingelserne: $\chi(0) = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$, med $|a|^2 + |b|^2 = 1$. Hvis det antages at disse er reelle (den eneste forskel, hvis de er komplekse, er at der tilføjes en konstant til t), så kan de skrives $a = \cos(\alpha/2)$ og $b = \sin(\alpha/2)$. Da fås

$$\chi(t) = \begin{pmatrix} \cos(\alpha/2) e^{i\gamma B_0 t/2} \\ \sin(\alpha/2) e^{-i\gamma B_0 t/2} \end{pmatrix} \quad (4.98)$$

Forventningsværdierne til \mathbf{S} fås ved $\chi(t)^\dagger \mathbf{S} \chi(t)$ og udregnet bliver de

$$\langle \hat{S}_x \rangle = \frac{\hbar}{2} \sin \alpha \cos(\gamma B_0 t), \quad \langle \hat{S}_y \rangle = -\frac{\hbar}{2} \sin \alpha \sin(\gamma B_0 t), \quad \langle \hat{S}_z \rangle = \frac{\hbar}{2} \cos \alpha \quad (4.99)$$

Dette vil sige, at $\langle \mathbf{S} \rangle$ er drejet med en vinkel α i forhold til z -aksen, og den precesserer med **Larmor-frekvensen**

$$\omega = \gamma B_0, \quad (4.100)$$

hvilket er som i det klassiske tilfælde. Da er det dog impulsmomentvektoren og ikke blot forventningsværdien. Dette giver også god mening i lys af Ehrenfests teorem, der jo siger, at forventningsværdier følger klassiske love.

Del II

Kvant 2

5 Tidsuafhængig perturbationsteori

Det antages at vi har løst den tidsuafhængige Schrödingerligning for et potential, så:

$$H^0 \psi_n^0 = E_n^0 \psi_n^0 \quad (5.1)$$

hvor 0'et ikke er potenser, men det bliver kaldt den 0'te orden. Lad os nu antage, at potentialet perturberes lidt, og vi vil løse den nye Schrödingerligning:

$$H \psi_n = E_n \psi_n \quad (5.2)$$

hvor den nye Hamiltonoperator H er givet ved

$$H = H^0 + H' \quad (5.3)$$

hvor H' er den perturberende Hamiltonoperator, som nødvendigvis kun må have en lille indvirkning. Det er som oftest ikke muligt at løse denne, så derfor bruger man perturbationsteori: Man skriver egenfunktionerne og egenenergiene som forskellige ordens bidrag (man starter med en potensrække i λ , for små λ , og så skruer man dennes værdi op til én):

$$\psi_n = \psi_n^0 + \psi_n^1 + \psi_n^2 + \dots, \quad E_n = E_n^0 + E_n^1 + E_n^2 + \dots \quad (5.4)$$

Der skelnes da mellem, om det er udartet eller ikkeudartet perturbationsteori (altså om flere forskellige tilstande har samme energi).

5.1 Ikkeudartet perturbationsteori

Til første orden (E_n^1) fås energien ved

$$E_n^1 = \langle \psi_n^0 | H' | \psi_n^0 \rangle \quad (5.5)$$

Altså er førsteordenskorrektionen til egenenergiene givet ved det forventningsværdierne af H' for nulteordensbølgefunktionerne.

Førsteordenskorrektionen til *bølgefunktionen* er givet ved

$$\psi_n^1 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \psi_m^0 \quad (5.6)$$

Hvor summen altså løber over *alle* tilstande, ud over den, der skal findes. Se nedenfor.

Til anden orden (E_n^2) fås energien af den n 'te tilstand ved

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \psi_m^0 | H' | \psi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} \quad (5.7)$$

hvor der altså skal summeres over *alle* tilstande, ud over den n 'te. Hvis man har med to dimensioner at gøre (2-dimensionel harmonisk oscillator, for eksempel), og kvantetallene er n, m , så løber summen:

$$E_{n,m}^2 = \sum_{n', m' \neq n, m} \frac{|\langle \psi_{n', m'}^0 | H' | \psi_{n, m}^0 \rangle|^2}{E_{n, m}^0 - E_{n', m'}^0} \quad (5.8)$$

Altså igen over alle tilstande, ud over tilstanden n, m .

5.2 Udartet perturbationsteori

For systemer med udartede tilstande (en flerdimensionel harmonisk oscillator, med ens fjederkonstant i alle dimensioner, eksempelvis. Eller bare brint), skal man bruge udartet perturbationsteori. Her findes førsteordenskorrektionerne ved at opstille W -matricen, og finde dennes egenverdier. W -matricens elementer er givet ved

$$W_{ij} = \langle i | H' | j \rangle \quad (5.9)$$

altså det i, j 'te element er givet ved det indre produkt mellem $|i\rangle$ og $H'|j\rangle$. Eksempelvis, for et dobbelt udartet system:

$$W = \begin{pmatrix} W_{aa} & W_{ba} \\ W_{ab} & W_{bb} \end{pmatrix} \quad (5.10)$$

Der er dog en måde, hvorpå man kan undgå at skulle udregne $n^2 i$ elementer af en matrix (ud over, selvfølgelig, at indse at den er hermitisk, idet $W_{ij} = W_{ji}^*$, og fordi H' også er hermitisk), og det er ved at finde den »gode basis«. Hvis man udtrykker sine bølgefunktioner i en basis, som diagonaliserer W -matricen, så får man netop, at de er egenfunktioner til matricen, og førsteordenskorrektionerne da bare er diagonalelementerne for matricen.

Dette kan især være en smart ting, hvis man har en stor mængde udartethed, så man måske ikke lige har lyst at løse et syttendegradspolynomium.

6 Tidsafhængig perturbationsteori

For en given tidsafhængig Hamiltonoperator H^0 , med $H^0|\psi_n\rangle = E_n^0|\psi_n\rangle$ og $\langle\psi_n|\psi_m\rangle = \delta_{nm}$, hvor vi til tiden $t = t_0$ tænder for en tidsafhængig perturbation $H'(t)$. Da er den samlede Hamiltonoperator givet ved

$$H = H^0 + H'(t) \quad (6.1)$$

Idet $|\psi_n\rangle$ udgør et fuldstændig sæt af funktioner, så kan den endelige bølgefunktion for H skrives ved

$$\Psi(t) = \sum c_n(t) \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} \quad (6.2)$$

hvor den tidsafledte til den m 'te tilstands koefficient er givet ved

$$\dot{c}_m = -\frac{i}{\hbar} \sum_n c_n H'_{mn} e^{i(E_m - E_n)t/\hbar}, \quad H'_{mn} \equiv \langle\psi_m|H'|\psi_n\rangle \quad (6.3)$$

Hvis systemet starter i tilstanden $|\psi_n\rangle$ så fås ekspansionskoefficienterne til (i første orden af H'):

$$c_n^1(t) = 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H'_{nn}(t') dt', \quad c_m^1(t) = \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t H'_{mn}(t') e^{i(E_m - E_n)t'/\hbar} dt' \quad (6.4)$$

Og sandsynligheden for at opnå en overgang fra tilstand n til m er

$$P_{n \rightarrow m}(t) = |c_m(t)|^2 \quad (6.5)$$

Hvis vi antager at $H' = V \cos \omega t$, og perturbationen tændes til $t = 0$, så kan der ske en overgang fra tiltande med $E_m = E_n \pm \hbar\omega$, og sandsynligheden for denne er¹

$$P_{n \rightarrow m}(t) = |V_{mn}|^2 \frac{\sin^2[(E_n - E_m \pm \hbar\omega)t/2\hbar]}{(E_n - E_m \pm \hbar\omega)^2} \quad (6.6)$$

hvor $V_{mn} = \langle\psi_m|V|\psi_n\rangle$.

7 Variationsregning

Lad os antage at vi har en kendt (tidsafhængig) Hamiltonoperator H , men vi kender ikke dens egenfunktioner ψ_n . Vi kan dog stadig godt få et udmærket bud på energien af grundtilstanden (og nogle gange også den første eksiterede tilstand). Idet Hamiltonoperatoren er en gyldig én af slagsen (altså hermitisk), så udgør egenfunktionerne et komplet sæt af basisfunktioner, hvormed enhver anden bølgefunktion opskrives som en linearkombination af disse egenfunktioner. Som en konsekvens af dette fås

$$E_{\text{gs}} \leq \langle\psi|H|\psi\rangle = \langle H \rangle \quad (7.1)$$

¹For at finde frem til dette resultat skal man udregne et ret grimt integral, hvori der er en kompleks eksponentialfunktion og et cosinus. Dette gøres ved at skrive cosinus om til eksponentialform, og bruge den »roterende bølge approksimation«. Den går ud på, at man udfører integralet, og for to led. Begge med en eksponentialfunktion, med $i(\omega \pm \omega_0)$, og at disse er divideret med $\omega \pm \omega_0$ (ω er den drivende frekvens fra perturbationen, mens ω_0 er resonansfrekvensen for systemet). Approksimationen går så ud på, at man ser bort fra det led, hvor det er et plus, idet leddet med minus dominerer, for $\omega \rightarrow \omega_0$ (der står en kompleks eksponentialfunktion divideret med x for $x \rightarrow 0$). Dette er okay, fordi overgange sker alligevel stort set kun for oscillationer med $\omega \approx \omega_0$.

for **enhver gyldig, normaliseret bølgefunktion** ψ ! Det man så gør er, at man vælger en bølgefunktion, der har én eller flere ubestemte parametre (som ikke ændrer på normaliseringen). Det man så gør er, at man **minimerer forventningsværdien** $\langle H \rangle$, for at få det bedste øvre bud på grundtilstandsenergien.

Hvis, ydermere, vi kan finde en bølgefunktion, der er ortogonal på grundtilstanden:

$$\langle \psi | \psi_{\text{gs}} \rangle \Rightarrow \langle \psi | H | \psi \rangle \geq E_{\text{fe}} \quad (7.2)$$

hvor E_{fe} er energien af den første eksiterede tilstand. Men vent nu lige! Var egenfunktionerne ikke ukendte?! Jo, det er de! Men hvis potentialet er *lige* omkring et punkt, så er egenfunktionen til grundtilstanden *også lige* omkring det punkt. Hvis vi da kan finde en funktion, der er *ulige* omkring punktet, så vil de to funktioner være ortogonale på hinanden!

8 WKB-approksimation

WKB-approksimationen er en måde at estimere løsningen til den tidsuafhængige Schrödingerligning, for potentialer, der er praktisk talt konstante. Vi snakker om 3 forskellige regioner: klassisk, ikkeklassisk og grænseområdet, svarende til henholdsvis $E > V$, $E < V$ og $E \approx V$. Grænseområdet er dog ikke pensum, så det ses der bort fra.

8.1 Klassiske område

I det klassiske område er $E > V$, og vi definerer impulsen ved

$$p(x) \equiv \sqrt{2m[E - V(x)]} \quad (8.1)$$

der er reel. Da er den approksimative bølgefunktion, efter et par udregninger:

$$\psi(x) \approx \frac{C}{\sqrt{p(x)}} e^{\pm \frac{i}{\hbar} \int p(x) dx} \quad (8.2)$$

8.2 Ikkeklassisk område

I det ikkeklassiske område (eller tunnelleringsområdet) er $E < V$. Bølgefunktionen har samme form, men med en imaginær impuls:

$$\psi(x) \approx \frac{C}{\sqrt{|p(x)|}} e^{\pm \frac{1}{\hbar} \int |p(x)| dx} \quad (8.3)$$

med $p(x) = \sqrt{2m[E - V(x)]} = i|p(x)|$.

Ved tunnelling har vi en indkommen bølge med amplitude A , en reflekteret med amplitude B og en transmitteret med amplitude F . Transmissionssandsynligheden er da givet ved

$$T = \frac{|F|^2}{|A|^2} \quad (8.4)$$

Og hvis barrieren enten er meget høj eller bred (så sandsynligheden er lille), så er transmissionssandsynligheden approksimativt

$$T \approx e^{-2\gamma}, \quad \gamma \equiv \frac{1}{\hbar} \int_{x_0}^a |p(x)| dx. \quad (8.5)$$

hvor barrieren starter i x_0 og slutter i a . Og barrieren er der hvor $E = V$.

Del III

Appendiks

9 Kommutatoralgebra

Lige et par forskellige kommutatoralgebraidentiteter

1. $[A + B, C] = [A, C] + [B, C]$
2. $[A, A] = 0$
3. $[A, B] = -[B, A]$
4. $[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0$
5. $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$
6. $[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$
7. $[AB, CD] = A[B, CD] + [A, CD]B = A[B, C]D + AC[B, D] + [A, C]DB + C[A, D]B$

10 Tilladte værdier for kvantetal

I bølgefunktionen for brint indgår 3 forskellige kvantetal: n, l, m . n beskriver energien i brintatomet, l beskriver størrelsen af atomets impulsmoment og m beskriver hvor »meget« impulsmomentet peger i z -retningen. n kan tage positive heltalsværdier (naturlige tal):

$$n = 1, 2, 3, \dots, \quad n \in \mathbb{N} \quad (10.1)$$

l kan tage positive heltalsværdier (inklusive 0), op til $n - 1$:

$$l = 0, 1, 2, \dots, n - 1 \quad (10.2)$$

m kan tage heltalsværdier fra $-l$ til l . Der er da $2l + 1$ tilladte værdier af m (fordi det inkluderer 0):

$$m = -l, -l + 1, \dots, l - 1, l. \quad (10.3)$$

idet det kun er n der bestemmer energien i hydrogenatomet, er der flere tilstande med samme energi. Dette kaldes for udartning. Ved udregning fås denne til:

$$\#\text{udartning} = \sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2 \quad (10.4)$$

Spin opfører sig meget på samme måde som impulsmomentet, blot med s i stedet for l . Kvantetallet s kan dog ikke ændres: det er en fundamental del af partiklen. Elektroner, protoner og neutroner har spin $1/2$, mens fotoner har spin 1 . m for spin (nogle gange kaldet for m_s , med m_l for kvantetallet af L_z -operatoren) følger samme regler som m for impulsmomentet:

$$m_s = -s, -s + 1, \dots, s - 1, s \quad (10.5)$$

Dette vil altså sige, at m_s for elektroner, protoner og neutroner (spin-halve partikler) kan have $m_s = -1/2, 1/2$, mens m_s for fotoner (spin-hele partikler) har $m_s = -1, 0, 1$.

Hvis du løber ind i en situation, hvor du skal bruge $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$, så fungerer dette lige som \mathbf{L} og \mathbf{S} . Hvis kvantetallet kaldes j , så kan j tage værdier mellem $|l - s| > j > l + s$ i skridt af én. Så hvis $l = 1$ og $s = 3/2$, så kan j tage værdierne $j = 1/2, 3/2, 5/2$.

11 (u)lige funktioner og deres bestemte integraler

Herunder følger lige en kort note om lige og ulige funktioner, og hvordan deres bestemte integraler ret nemt kan regnes. Først en lille kort opfrisker hvad lige og ulige funktioner er. En funktion er lige om et punkt x_0 , hvis den er spejlvendt om den lodrette linje gennem punktet. I formelsprog er dette

$$f(x_0 + x) = f(x_0 - x) \quad (11.1)$$

Et eksempel er $\cos(x)$, der er lige, for eksempel omkring $x_0 = 0$.

En funktion er lige omkring punktet x_0 , hvis den er rotationssymmetrisk om punktet (Søm funktionen fast i x_0 og rotér den 180 grader om punktet. Hvis den er ens, så er funktionen ulige). Matematisk er dette

$$f(x_0 + x) = -f(x_0 - x) \quad (11.2)$$

Et eksempel er $\sin(x)$, der er ulige omkring $x_0 = 0$.

Selve ordene ulige og lige er fra polynomier, der er (u)lige, hvis deres højeste potens af x er (u)lige. x er ulige, x^2 er lige, x^3 er ulige, etc.

En funktion **kan ikke både være lige eller ulige** (ud over det trivielle tilfælde 0). En funktion kan dog **godt** være hverken lige eller ulige ($\exp(x)$), eksempelvis.

Man kan **skabe** en lige og en ulige funktion (om $x_0 = 0$) fra enhver funktion $f(x)$. Følgende funktion er *lige*

$$f_e(x) = f(x) + f(-x). \quad (11.3)$$

Og følgende funktion er *ulige*:

$$f_o(x) = f(x) - f(-x). \quad (11.4)$$

Dette kan indses, hvis man skifter koordinat fra x til $-x$:

$$f_e(-x) = f(-x) + f(-[-x]) = f(-x) + f(x) = f_e(x) \quad (11.5)$$

$$f_o(-x) = f(-x) - f(-[-x]) = f(-x) - f(x) = -f_o(x) \quad (11.6)$$

Integraler af lige og ulige funktioner

Integraler af lige og ulige funktioner, omkring deres symmetripunkter, er ret nemme. For funktioner, der er **ulige** omkring punktet x_0 fås:

$$\int_{x_0-a}^{x_0} f(x) \, dx = - \int_{x_0}^{x_0+a} f(x) \, dx, \quad \Rightarrow \quad \int_{x_0-a}^{x_0+a} f(x) \, dx = 0 \quad (11.7)$$

For funktioner, der er **lige** om x_0 gælder

$$\int_{x_0-a}^{x_0} f(x) \, dx = \int_{x_0}^{x_0+a} f(x) \, dx, \quad \Rightarrow \quad \int_{x_0-a}^{x_0+a} f(x) \, dx = 2 \int_{x_0}^{x_0+a} f(x) \, dx \quad (11.8)$$

Ofte skal uendelige integraler løses, og disse kan gøres nemmere ved symmetribetragtninger. Specielt gælder det også, at hvis vi arbejder med kvadratisk integrable funktioner (kvadrerede funktioner, hvis uendelige integral giver en endelig værdi: $\int_{-\infty}^{+\infty} |f(x)|^2 \, dx \neq \infty$) gælder de samme regler for deres integraler:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_{\text{ulige}}(x) \, dx = 0, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} f_{\text{lige}}(x) \, dx = 2 \int_0^{\infty} f_{\text{lige}}(x) \, dx \quad (11.9)$$

Algebraiske regler for (u)lige funktioner

Den følgende liste af regler er løftet direkte fra Wikipedia, [link](#). Hvis der står (u)lige betyder det, at det gælder for *både* lige og ulige funktioner

Addition og subtraktion

- Summen af to (u)lige funktioner er (u)lige (og enhver konstant ganget med en (u)lige funktion er også (u)lige)
- Differensen af to (u)lige funktioner er (u)lige
- Summen af en lige og ulige funktion er hverken lige eller ulige, med mindre en af funktionerne er 0 over hele domænet (du ved, det trivielle tilfælde).

Multiplikation og division

- Produktet af to (u)lige funktioner er en *lige* funktion
- Produktet af en lige og en ulige funktion er en *ulige* funktion
- kvotienten af to (u)lige funktioner er en *lige* funktion
- kvotienten af en lige og en ulige funktion er en *ulige* funktion

Sammensatte funktioner

- Sammensætningen af to (u)lige funktioner er (u)lige
- sammensætningen af en lige funktion og en ulige funktion er lige
- Sammensætningen af enhver funktion *med* en *lige* funktion, er en *lige* funktion (men ikke nødvendigvis omvendt)

12 Sfæriske harmonier, Laguerrepolynomier, radielle bølgefunktioner

Sfæriske harmonier

$$\begin{aligned} Y_0^0 &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2} & Y_2^{\pm 2} &= \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2(\theta) e^{\pm 2i\phi} \\ Y_1^0 &= \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos \theta & Y_3^0 &= \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) \\ Y_1^{\pm 1} &= \mp \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{1/2} \sin(\theta) e^{\pm i\phi} & Y_3^{\pm 1} &= \mp \left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) e^{\pm i\phi} \\ Y_2^0 &= \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3 \cos^2 \theta - 1) & Y_3^{\pm 2} &= \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} \sin^2 \theta \cos \theta e^{\pm 2i\phi} \\ Y_2^{\pm 1} &= \mp \left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} \sin \theta \cos \theta e^{\pm i\phi} & Y_3^{\pm 3} &= \mp \left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} \sin^3 \theta e^{\pm 3i\phi} \end{aligned}$$

Radielle bølgefunktioner

$$\begin{aligned}
R_{10} &= 2a^{-3/2} \exp(-r/a) \\
R_{20} &= \frac{1}{\sqrt{2}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r}{a} \right) \exp(-r/2a) \\
R_{21} &= \frac{1}{\sqrt{24}} a^{-3/2} \frac{r}{a} \exp(-r/2a) \\
R_{30} &= \frac{2}{\sqrt{27}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{2r}{3a} + \frac{2}{27} \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right) \exp(-r/3a) \\
R_{31} &= \frac{8}{27\sqrt{6}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{6a} \right) \left(\frac{r}{a} \right) \exp(-r/3a) \\
R_{32} &= \frac{4}{81\sqrt{30}} a^{-3/2} \left(\frac{r}{a} \right)^2 \exp(-r/3a) \\
R_{40} &= \frac{1}{4} a^{-3/2} \left(1 - \frac{3r}{4a} + \frac{1}{8} \left(\frac{r}{a} \right)^2 - \frac{1}{192} \left(\frac{r}{a} \right)^3 \right) \exp(-r/4a) \\
R_{41} &= \frac{\sqrt{5}}{16\sqrt{3}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{4a} + \frac{1}{80} \left(\frac{r}{a} \right)^2 \right) \frac{r}{a} \exp(-r/4a) \\
R_{42} &= \frac{1}{64\sqrt{5}} a^{-3/2} \left(1 - \frac{r}{12a} \right) \left(\frac{r}{a} \right)^2 \exp(-r/4a) \\
R_{43} &= \frac{1}{768\sqrt{35}} a^{-3/2} \left(\frac{r}{a} \right)^3 \exp(-r/4a)
\end{aligned}$$

Laguerrepolynomier

$$\begin{aligned}
L_0 &= 1 \\
L_1 &= -x + 1 \\
L_2 &= x^2 - 4x + 2 \\
L_3 &= -x^3 + 9x^2 - 18x + 6 \\
L_4 &= x^4 - 16x^3 + 72x^2 - 96x + 24 \\
L_5 &= -x^5 + 25x^4 - 200x^3 + 600x^2 - 600x + 120 \\
L_6 &= x^6 - 36x^5 + 450x^4 - 2400x^3 + 5400x^2 - 4320x + 720
\end{aligned}$$

Associerede Laguerrepolynomier

$$\begin{aligned}
L_0^0 &= 1 & L_0^2 &= 2 \\
L_1^0 &= -x + 1 & L_1^2 &= -6x + 18 \\
L_2^0 &= x^2 - 4x + 2 & L_2^2 &= 12x^2 - 96x + 144 \\
L_0^1 &= 1 & L_0^3 &= 6 \\
L_1^1 &= -2x + 4 & L_1^3 &= -24x + 96 \\
L_2^1 &= 3x^2 - 18x + 18 & L_2^3 &= 60x^2 - 600x + 1200
\end{aligned}$$