

Noter til KM1 på KU (Kvantemekanik 1)

af Nikolai Plambeck Nielsen, LPK331. Version 1.0

Indhold

1	Bølgefunktionen	4
1.1	Schrödingerligningen	4
1.2	Den statistiske fortolkning	4
1.3	Sandsynligheder	5
1.3.1	Diskrete variable	5
1.3.2	Kontinuerte variable	6
1.4	Normalisering	6
1.5	Impuls og operatorer	7
1.5.1	Ehrenfests teorem og den hurtige metode til at regne forventningsværdier	7

Introduktion

Fundamentale ligninger

Schrödingerligningen	$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$
Tidsuafhængige Schrödingerligning	$H\psi = E\psi, \quad \Psi = \psi e^{-iEt/\hbar}$
Hamiltonoperator	$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V$
Impulsoperator	$\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$
Tidsafhængighed af forventningsværdi	$\frac{d\langle Q \rangle}{dt} = \frac{i}{\hbar} \langle [H, Q] \rangle + \left\langle \frac{\partial Q}{\partial t} \right\rangle$
Generaliseret usikkerhedsrelation	$\sigma_A \sigma_B \geq \left \frac{1}{2i} \langle [A, B] \rangle \right $
Heisenbergs usikkerhedsrelation	$\sigma_x \sigma_p \geq \hbar/2$
Kanonisk kommutator	$[x, p] = i\hbar$
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	$\epsilon_0 = 8.85419 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{J m}$
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)

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

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 befinder 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 befinder 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/Københavnerfortolkningen.** 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 Københavnerfortolkningen, 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 Københavnerfortolkningen 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 **midterværdien** 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

$$\langle j \rangle = \frac{\sum j N(j)}{N} = \sum_{j=0}^{\infty} j P(j) \quad (1.6)$$

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 x siges at »repræsentere« position, og operatoren $-i\hbar\partial/\partial x$ 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 $Q(x, p)$, skal alle p 'er bare erstattes med $-i\hbar(\partial/\partial x)$, og så skal udtrykket smides ind i midten af integralet, og hele skidt integreres:

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

Og i tilfældet af den kinetiske energi, er forventningsværdien

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

1.5.1 Ehrenfests teorem og den hurtige metode til at regne forventningsværdier