

# Kvantfysik F0047T

Simon Johnsson

Luleå – HT20

Från och med lektion 6!!!

## 1 Potential som elastisk potentiell energi

I klassisk mekanik är elastisk potentiell energi  $\frac{1}{2}kx^2$  men inte riktigt i QM.

Går att lösa på två sätt:

1. Algebraisk metod
2. Analytisk metod

### 1.1 Algebraisk metod

Tar ut algebraiskt med hjälp av TOSE stegoperatorerna  $\hat{a}_+$  och  $\hat{a}_-$ . Stegoperatorerna är ej kommutativa så vi kan inte bara byta plats på dem.

Vi kan ta fram en kommutator för lägesoperatorn och rörelsemängdsoperatorn  $[\hat{x}, \hat{p}]$ :

Vi använder oss av en testfunktion  $f(x)$  för att kunna evaluera Stegoperatorerna.

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

$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$  kallas "canonical commutation relation"/"Osäkerhets sambandet"

Detta resultat appliceras på stegoperatorerna:

$$\begin{aligned} \hat{a}_- \hat{a}_+ &= \frac{1}{2\hbar m \omega} [\hat{p}^2 + (m\omega \hat{x})^2] - \frac{i}{2\hbar} [\hat{x}, \hat{p}] \\ \hat{a}_- \hat{a}_+ &= \frac{1}{\hbar \omega} \hat{H} - \frac{i}{2\hbar} (i\hbar) = \frac{1}{\hbar \omega} \hat{H} + \frac{1}{2} \end{aligned}$$

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

Jämföra med att byta plats på stegoperatorerna:

$$\hat{a}_+\hat{a}_- = \frac{1}{\hbar\omega}\bar{H} - \frac{1}{2}$$

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

Vilket leder till att vi kan skriva hamiltonoperatoren  $\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}_\mp\hat{a}_\pm \mp \frac{1}{2})$

Sätter in uttrycket i SE:

$$\hbar\omega(\hat{a}_\mp\hat{a}_\pm \mp \frac{1}{2})\Psi = E\Psi$$

Om vågfunktionen  $\Psi$  är en egenfunktion med egenvärde  $E$ , vad är  $\hat{a}_\pm\Psi$ ?

Från SE för harmonisk oscillator:  $\hat{H}\hat{a}_+\hat{a}_- + \frac{1}{2} = \hbar\omega(\hat{a}_+\hat{a}_- + \frac{1}{2})\hat{a}_+\Psi$

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

För att kommutatorn  $[\hat{a}_-, \hat{a}_+]$  ska vara kommutativt så måste den vara lika med 1 detta leder till:

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

Mellantermen är en konstant och kommutativ med de andra termerna:

$$\hat{H}(\hat{a}_+\Psi) = (E + \hbar\omega)\hat{a}_+\Psi$$

Detta betyder att om  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  så är  $\hat{a}_+\Psi$  en egenfunktion med egenvärde  $E + \hbar\omega$ .

På samma sätt så ger det att  $\hat{a}_-\Psi$  är en egenfunktion med egenvärde  $E - \hbar\omega$ .

$$\hat{H}(\hat{a}_-\Psi) = (E - \hbar\omega)\hat{a}_-\Psi$$

Detta gör så att om man multiplicerar vågfunktionen med steg-upp-operatoren  $\hat{a}_+$  så ökar energin med  $\hbar\omega$  för varje gång man gör det. Och på samma sätt för steg-ner-operatoren men denna kan inte gå oändligt långt ner utan det finns ett stopp nedåt på  $E_0$ .

**OBS:**  $\hat{a}_\pm\Psi$  behöver inte vara normerade även om  $\Psi$  är det.

Vi tar lägsta energinivån  $E_0$ , om vi applicerar  $\hat{a}_-$ :  $\hat{a}_-\Psi_0 = 0$

I SE:

$$\frac{d}{dx}\Psi_0 + \frac{m\omega}{\hbar}x\Psi_0 = 0$$

Om man integrerar detta får man:

$$\ln \Psi_0 = -\frac{m\omega}{\hbar} \frac{x^2}{2} + c$$

vilket kan skrivas om till:

$$\Psi_0 = Ae^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$$

För allmän lösning så behöver vi först normera  $\Psi_0$

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} |A|^2 e^{-(m\omega x^2)/\hbar} dx = A^2 \sqrt{\frac{\pi\hbar}{m\omega}}$$

$$A = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}}$$

Vilket ger:

$$\Psi_0 = \sqrt[4]{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}$$

Detta är stationära tillståndet för harmoniska oscillatorn för lägsta energi.

Hur ser  $E_0$  ut?

Från SE: Beräkna energi för  $\Psi_0$ :

$$\hat{H} = \hbar\omega(\hat{a}_+\hat{a}_- + \frac{1}{2}) = \frac{1}{2}\hbar\omega\Psi_0 = E_0\Psi_0$$

$$E_0 = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

$\Psi_0$ ,  $E_0$  är grundtillståndet vilket gör att de resterande är exciterade tillstånd och kan beskrivas med hjälp av att kliva uppåt med  $\hat{a}_+$ :

Energi för exciterade tillstånd:

$$E_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

vågfunktionen för exciterade tillstånd:

$$\Psi_n(x) = A_n(\hat{a}_+)^n \Phi_0(x)$$

Där  $n$  är större eller lika med 0.

Den generella vågfunktionen skulle då bli:

$$\Psi(x, t) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \Psi_n(x, t)$$

**Titta själv på sida 45-46 och räkna på det!**

## 1.2 Analytisk metod

**OBS:** Denna metod kan användas till många andra potentialer så den är mer generell än den algebraiska metoden

Lösning till SE:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2 \Psi = E\Psi$$

Föra över till dimensionsfri (multiplicerar med  $\frac{2}{\hbar\omega}$ ):

$$-\frac{d^2\Psi}{d\zeta^2} + \zeta^2 \Psi = K\Psi$$

Löser vi SE så får vi  $K > 0$  och  $\zeta > \infty$  vilket ger:

$$\Psi(\zeta) = Ae^{-\frac{\zeta^2}{2}} + Be^{\frac{\zeta^2}{2}}$$

Här är första termen normerbar men inte andra då om  $\zeta > \infty$  så går hela termen mot  $\infty$ .

$$\Psi(\zeta) = h(\zeta)e^{-\frac{\zeta^2}{2}} \quad \text{Fysikaliska Lösningen}$$

Detta är fortfarande en exakt lösning.

Hur ser SE ut nu?

$$\frac{d^2\Psi}{d\zeta^2} + (K - \zeta^2)\Psi = 0$$

Vilket när man beräknat dubbelderivatans kan skrivas som:

$$\frac{d^2h(\zeta)}{d\zeta^2} - 2\zeta \frac{dh(\zeta)}{d\zeta} + (K - 1)h(\zeta) = 0$$

- För små  $\zeta$  ansätts en potensserie:  $h(\zeta) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m \zeta^m$   
Detta ger SE:

$$\sum_{m=0}^{\infty} a_{m+2}(m+2)(m+1)\zeta^m - 2 \sum_{m=0}^{\infty} a_m m \zeta^m + (K-1) \sum_{m=0}^{\infty} a_m \zeta^m = 0$$

$$\text{Potenser för } \zeta^m \Rightarrow a_{m+2}(m+2)(m+1) + (K-1-2m)a_m = 0$$

Hur ser serien ut?

- För stora  $m$  skulle serien vara proportionerlig med  $\zeta^2 e^{\zeta^2}$  vilken inte är normerbar. D.v.s. att serien måste ha ett högsta  $m$ -värde.

$$(m+2)(m+1)a_{m+2} = (2m+1-K)a_m$$

Om  $K = 2n+1$  då stannar serien ( $K = \frac{2E}{\hbar\omega}$ ) vilket gör  $\frac{2E}{\hbar\omega} = (2n+1)$  vilket ger:

$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega$$

Och detta är samma ekvation som i den algebraiska lösningen.

$h(\zeta)$  kallas för **Hermite polynom**  $H(\zeta)$

SE (*med*  $H(\zeta)$ ):

$$\frac{d^2 H_n(\zeta)}{d\zeta^2} - 2\zeta \frac{dH_n(\zeta)}{d\zeta} + 2nH_n(\zeta) = 0$$

Där  $\Psi_n(x)$  bestäms utav:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{m\omega}{\pi\hbar}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} H_n(\zeta) e^{-\frac{\zeta^2}{2}}$$

## 2 Potential $V(x) = 0 \Rightarrow$ den fria partikeln

SE:  $-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{E2m}{\hbar^2}\Psi = 0$$

Partikeln kan ha alla energier ( $E > 0$ ).

Lösningen:

$$\Psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

Allmänna lösningen:

$$\Psi(x, t) = Ae^{ikx}e^{-i\frac{E}{\hbar}t} + Be^{-ikx}e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$$

Med  $\frac{E2m}{\hbar^2} = k^2 \Rightarrow E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$

$$\pm ikx - i\frac{\hbar k^2}{2m}t = \pm ik\left(x \mp \frac{\hbar k}{2m}t\right)$$

$$\Psi(x, t) = Ae^{ik\left(x - \frac{\hbar k}{2m}t\right)} + Be^{-ik\left(x + \frac{\hbar k}{2m}t\right)}$$

Där första termen är en våg som går åt höger och andra en våg som går åt vänster.

Skriver vi  $\Psi(x, t)$  mer kompakt:

$$\Psi_k(x, t) = Ae^{i\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right)}$$

Där  $k = \pm \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

Vågnummer:  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

Våglängd:  $\lambda = \frac{2\pi}{|k|}$

Våghastighet:

$$V_{quantum} = \frac{\hbar|k|}{2m} = \sqrt{\frac{E}{2m}}$$

$$V_{classic} = \sqrt{\frac{2E}{m}}$$

1.  $V_{quantum} = \frac{V_{classic}}{2}$

### 2. Normering?

$\Psi(x, t) = Ae^{i\left(kx - \frac{\hbar k^2}{2m}t\right)}$  går ej att normera. **Fri partikel kan ej beskrivas med stationärt tillstånd!**

Bygg ett **vågpaket**:

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

Denna är normerbar!

Om  $\Psi(x, 0)$  känd  $\rightarrow \phi(k)$  [Planchet's theorem]:

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

alla  $\omega(k)$ :

- Taylor expansion ( $k_0 \rightarrow \omega(k) \approx \omega_0 + \omega'_0(k - k_0)$ )
- variabel  $\omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2m}$

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

### 3 Potential barriär (*potential step*)

Potentialen  $V(x)$  består utav en stegfunktion så att den går mot oändligheten åt ena hållet med värdet 0 och sedan ett värde  $V_0$  åt andra hållet.

$$V(x) = V_0 H(x) = \begin{cases} 0, & x < 0 \\ V_0, & x > 0 \end{cases}$$

$H(x)$  är Heaviside funktionen.

**FALL I: Om  $V = 0, x < 0$**

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + k^2\Psi, \quad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$$

Eigenfunktion:

$$\Psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}$$

Om vågen kommer från vänster så kommer en reflekterande tillbaka

**FALL II: Om  $V = V_0, x > 0$**

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} + q^2\Psi, \quad q^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0)$$

Eigenfunktion:

$$\Psi(x) = C e^{iqx}$$

Här blir det ingen reflekterad våg.

- vågfunktionen  $\Psi(x)$  är kontinuerlig
- $\frac{d\Psi}{dx}$  är kontinuerlig (Om  $V$  är ändlig)

Vid randen mellan de två olika lösningarna matchar vi de två vågekvationerna.  
Vid  $x = 0$

$$Ae^{ik0} + Be^{-ik0} = Ce^{iq0} \implies A + B = C$$

För stationära tillstånd i 1D: **Probability current density** (se problem 1.14):

**FALL I**

$$j = \frac{\hbar}{2im} \left( \Psi^* \frac{d\Psi}{dx} - \frac{d\Psi^*}{dx} \Psi \right) = \frac{\hbar}{2im} \left( (A^* e^{-ikx} + B^* e^{ikx})(Ae^{ikx} - Be^{-ikx}) - (-A^* ike^{-ikx} + B^* ike^{ikx})(Ae^{ikx} - Be^{-ikx}) \right)$$

$$j = \frac{\hbar k}{2m} (|A|^2 - |B|^2)$$

**FALL II**

$$\Psi(x) = Ce^{iqx}$$

$$j = \frac{\hbar q}{m} |C|^2$$

Strömmen i (**I**, **II**) ska vara lika vid  $x = 0$ :

$$j_I = j_{II}$$

Derivatan är kontinuerlig vid  $x = 0$

$$\left( \frac{d\Psi}{dx} \right)_I = Aike^{ikx} - Bike^{-ikx}$$

$$\left( \frac{d\Psi}{dx} \right)_{II} = Ciqe^{ikx}$$

**DEF:** Reflexionskoefficient

$$R = \frac{\frac{\hbar k}{m} |B|^2}{\frac{\hbar k}{m} |A|^2} = \frac{|B|^2}{|A|^2}$$

**DEF:** Transmissionskoefficient

$$T = \frac{q|C|^2}{k|A|^2}$$

Uttrycka koefficienterna i endast  $k$  och  $q$ :

$$R = \frac{(k - q)^2}{(k + q)^2}$$

$$T = \frac{4kq}{(k + q)^2}$$

Beskrivet med energi och potential:

$$R = \frac{(1 - \sqrt{1 - \frac{V_0}{E}})^2}{(1 + \sqrt{1 - \frac{V_0}{E}})^2}$$

$$T = \frac{4\sqrt{1 - \frac{V_0}{E}}}{(1 + \sqrt{1 - \frac{V_0}{E}})^2}$$



## 4 Potential barriär

En potential barriär är en fyrkantspuls.

$$V(x) = V_0(H(x+a) - H(x-a))$$

Man kan dela upp det i tre fall, innan, i och efter barriären.

**FALL II** i barriären:

$$\kappa^2 = \frac{-2m(E - V_0)}{\hbar^2}$$

Lösningen:  $\Psi_{II} = Ce^{-\kappa x} + De^{\kappa x}$

**FALL I**  $\Psi_I = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$

**FALL III**  $\Psi_{III} = Ee^{ikx}$

T ges utav:

$$|T|^2 = \frac{2k\kappa}{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh^2(2\kappa a) + (2k\kappa)^2}$$

Detta kallas *Tunneling*

## Kapitell 3: Formalism

I kvant: **vågfunktioner** och **operatorer**. En vågfunktion är normerad då:

$$\int \Psi^* \Psi = 1, \quad |\Psi|^2 = \text{kvadratisk integrerbara}$$

$\Rightarrow$  möjliga vågfunktioner finns i ett **Hilbert rum**.

Den **inre produkten** (skalärprodukten): **DEF:**

$$\int_a^b f^*(x)g(x)dx = \langle f|g \rangle$$

$$\int g^* f = \left( \int f^* g \right)^* \Rightarrow \langle g|f \rangle = \langle f|g \rangle^*$$

Om  $\langle f_m|f_n \rangle = \int f_m^* f_n dx = \delta_{mn}$  så är de ortogonala och normerbara.  
 $\{f_n\}$ : ortonormalt set.

Vidare så utgör alla mängder  $\mathbf{f}_n$  ett fullständigt set, vilket innebär att en funktion i Hilbert rummet kan skrivas på följande sätt:

$$f(x) = \sum_{n=1}^{\infty} c_n f_n(x)$$

om  $\langle f_m|f_n \rangle = \delta_{mn}$  så är  $c_n = \langle f_n|f \rangle$  (*Fourier*)

## Operatorer Hermitiska

Alla operatorer i kvant är **Hermitiska**

$$\langle Q \rangle = \int \Psi^* \hat{Q} \Psi dx = \langle \Psi | \hat{Q} \Psi \rangle$$

En mätning ger **reella** resultat.

$$\langle Q \rangle = \langle Q \rangle^*$$

$$\langle \Psi | \hat{Q} \Psi \rangle = \langle \hat{Q}^* \Psi | \Psi \rangle = \langle \hat{Q} \Psi | \Psi \rangle = \langle \hat{Q} \Psi | \Psi \rangle^*, \quad \text{För alla } \Psi$$

$$\Rightarrow \text{så för alla operatorer gäller } \langle f | \hat{Q} f \rangle = \langle \hat{Q} f | f \rangle, \quad \text{För alla } f(x)$$

Mot en observerbar storhet  $\rightarrow$  motsvarar en operator ‘

$$\langle f | \hat{Q} g \rangle = \langle \hat{Q} f | g \rangle, \quad \text{Hermitisk operator } \hat{Q}$$

$$\langle f | \hat{Q} g \rangle = \langle \hat{Q}^+ f | g \rangle, \quad \text{Hermitisk konjugat}$$

Här i kvant är  $\hat{Q} = \hat{Q}^+$  för Hermitiska ekvationer.

## Egentillstånd

Om  $\Psi$  är egentillstånd till  $\hat{Q}$  med egenvärde  $q$ :  $\hat{Q}\Psi = q\Psi$

*T.ex.*:  $\hat{H}\Psi = E\Psi$  (TOSE).

$\sigma$  - Standardavvikelsen

$$\begin{aligned}\Rightarrow \sigma^2 &= \langle (Q - \langle Q \rangle)^2 \rangle = \langle \Psi | (Q - \langle Q \rangle)^2 | \Psi \rangle = \langle Q^2 - 2Q \langle Q \rangle + \langle Q \rangle^2 \rangle \\ &= \langle (Q - \langle Q \rangle) \Psi | (Q - \langle Q \rangle) \Psi \rangle = 0\end{aligned}$$

- Uppsättningen av **egenvärdena** till en operator kallas för **spektrat**.
- Om 2 olika **egenfunktioner** har samma **egenvärden** så kallas de **degenererat**
- Det är inte säkert att dessa 2 **egenfunktionerna** är ortogonala men man kan använda **Gram-Schmidt** för att göra dem det. *se problem A4 i Appendix)*

## Egenfunktioner

**Spektrum:**

- Diskret (*Harmonisk oscillator, partikel i  $\infty$  låda*)
- Kontinuerlig *Fri partikel*

**Diskret:** Diskreta egenvärden och egentillstånd är normerbara

**Kontinuerlig:** Egenfunktionen går inte att normera *t.ex.*  $e^{ikx} \rightarrow \infty$

- Partikel i icke  $\infty$  låda har både diskret och kontinuerligt spektra.

**Diskret spektrum:**

1. Egenvärden är **reella**

$$\hat{Q}f = qf, \quad \textbf{Diskreta}, \hat{Q} \text{ Hermitisk}$$

2. Olika egenvärden  $\Rightarrow$  Egenfunktionerna ortogonala

$$\hat{Q}f = qf \quad \text{och} \quad \hat{Q}g = q'g, \quad \text{där } \hat{Q} \text{ Hermitisk}$$

$$\langle f | \hat{Q}g \rangle = \langle \hat{Q}f | g \rangle$$

$$\text{då } q' \neq q \Rightarrow \langle f | g \rangle = 0 \quad (\text{Ortogonal})$$

**Kontinuerligt spektrum:** (*egenfunktion ej normerbar*)

(Se exempel 3.2)

$$f_p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} e^{i\frac{px}{\hbar}}$$

$$\text{där } \langle f_{p'} | f_p \rangle = \delta_{mn}(p - p') \text{ och } p \in \mathbb{R}$$

**(GÅ IGENOM EXEMPEL 3.8)** (Kan skippa 3.6.3)

## 5 Kvantmekanik i tredimensioner

Schrödingerekvationen (SE):

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

$\hat{H}$  = Hamiltonoperatör, motsvarar total energi

$$\frac{1}{2}mv^2 + V(x, y, z) = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(x, y, z)$$

Rörelsemängdsoperatorer:

$$\hat{p}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\hat{p}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}$$

$$\hat{p}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}$$

Använd nabla:  $\bar{\nabla} = [\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}]$  och Laplace-operatör:  $\nabla^2 = \bar{\nabla} \cdot \bar{\nabla}$

Då blir SE:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V(x, y, z) \Psi$$

Om  $V(x, y, z)$  är oberoende av tid, t, kan tidsberoendet för  $\Psi$  separeras

$$\Psi_n(x, y, z, t) = \psi_n(x, y, z) e^{-iE_n t/\hbar}$$

Och detta räcker för att kunna lösa den tidsberoende SE

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

Allmän lösning till tidsberoende SE

$$\Psi(x, y, z, t) = \sum_n c_n \psi_n(x, y, z) e^{-iE_n t/\hbar}$$

### Koncept:

$$\begin{aligned} \hat{H}u(x, y, z) &= -\frac{\hbar^2}{2m} C \sin\left(\frac{n_y \pi y}{a}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi y}{a}\right) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) = \\ &= \frac{\hbar^2 n_x^2 \pi^2}{2ma^2} u(x, y, z) \end{aligned}$$

Vågfunktionen för en partikel i en 3D kubisk låda är en produkt av 1D ”partikel-i-låda”-vågfunktioner. Egenvärdena för partikel i 3D kubisk låda är summan av egenvärdena för 1D-fallen i vardera dimension.

## 5.1 Sfäriska koordinater

Ofta har man sfärisk symmetri, t.ex. en väteatom med protonen i origo.

Elektornen rör sig i en centralpotential,  $V(v)$ , som bara beror på avståndet till protonen, inte riktningen på  $\vec{r}$ . Det är då naturligt att använda sig utav sfäriska koordinater:

$$\begin{cases} r & - \text{Radie (radiellt avstånd)} \\ \theta & - \text{Polvinkel} \\ \phi & - \text{longitud} \end{cases}$$

Tidsberoende SE i sfäriska koordinater:

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

Där uttrycket inom hakparentesen är  $\nabla^2 \psi$  i sfäriska koordinater.

Separation av variabler:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$$

Insättning ger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left[ \frac{Y}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{R}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{R}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right) \right] + VRY = ERY$$

Division med  $RY$  och  $-\frac{\hbar^2}{2m}$  ger:

$$\left\{ \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (V(r) - E) \right\} + \frac{1}{Y} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right\} = 0$$

## 5.2 Den vinkelberoende ekvationen

Tag den andra {...} och multiplicera med  $Y \sin^2 \theta$ :

och insättning ger:

$$\left\{ \frac{1}{\Theta} \left[ \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \right] + l(l+1) \sin^2 \theta \right\} + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = 0$$

Som tidigare:  $\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = \text{konstant} = -m^2$

$$\Rightarrow \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2 \Rightarrow \Phi(\phi) = e^{im\phi} \quad \text{är en lösning}$$

Roterar ett helt varv så ska  $\Phi$  ha samma värde:

$$\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi) \Rightarrow e^{im\phi + 2\pi im} = e^{im\phi} \Rightarrow e^{2\pi im} = 1$$

Vilket leder till att  $m$  kan anta alla heltal både positiva och negativa samt noll för att uppfylla kriteriet.

Fortsätter med  $\theta$ -ekvationen:

$$\sin\theta \frac{d}{d\theta}(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta}) + [l(l+1)\sin^2\theta - m^2]\Theta = 0$$

Den har lösningar:

$$\Theta(\theta) = AP_l^m(\cos\theta), \quad A = \text{Normaliseringskonstant}$$

Där  $P_l^m$  är associerade Legendre-funktioner. De är definierade för icke negativa heltal  $l$  och för varje  $l$  kan  $m$  anta  $2l+1$  värden:

$$m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l$$

$P_l^m$  är reella funktioner.

Normaliserade lösningar till vinkelekvationen är de så kallade klotytefunktionerna (*Spherical harmonics*).

$$Y_l^m(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi}$$

### 5.3 Den radiella ekvationen

$$\frac{d}{dr}(r^2 \frac{dR}{dr}) - \frac{2mr^2}{\hbar^2}(V(r) - E)R = l(l+1)R$$

Potentiella energin,  $V(r)$ , påverkar hur den radiella vågfunktionen  $R(r)$  ser ut. Det är bekvämt att använda funktionen:  $u(r) = rR(r)$  och skriva om radiella SE:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2u}{dr^2} + [V(r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2}l(l+1)]u = Eu$$

$$V_{eff}(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2mr^2}l(l+1)$$

1-dimensionell SE!

#### **Koncept:**

Tröghetsmomentet för en partikel med massa  $m$  på avståndet  $r$  från origo är  $I = mr^2$ .

Termen  $\frac{\hbar^2}{2mr^2}l(l+1)$  är rotationsdelen av den kinetiska energin om  $\hbar^2l(l+1)$  är egenvärde till  $\hat{L}^2$  (*Rörelsemängdsmomentsoperatorn kvadrerad*)

### 5.3.1 Kort om lösningar till radiella SE med

1.  $V(r) = \begin{cases} 0, & r \leq a \\ \infty, & r > a \end{cases}$   
Partikel i sfäriskt hålrum
2.  $V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$   
Väteatomen

#### 1. Sferiskt hålrum, exempel 4.1

Introducera "Vågvektorn"  $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$

$k$  har dimension  $\frac{1}{L}$ , enhet  $m^{-1}$

(se fri partikel med rörelsemängd  $p = \hbar k$  i avsnitt 2.4)

Vågfunktionen  $u(r) = 0$  utanför hålrummet.

Radiella SE för  $u(r)$  i hålrummet:

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = \left[ \frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right] u$$

med randvillkor  $u(a) = 0$  och den har lösning:

$$u(r) = A j_l(kr), \quad A = \text{Normaliseringskonstant}$$

där  $j_l$  är sfäriska Besselfunktioner.

Vågfunktionen blir:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = A_{nl} j_l(kr) Y_l^m(\theta, \phi)$$

Eigenvärdena (=energinivåerna) kan fås fram från rötterna till  $j_l(kr)$

$n$  = huvudkvanttal

#### 2. Väteatomen, avsnitt 4.2

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left[ -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} \right] u = E u$$

$m_e$  = elektronens massa

$e$  = elementarladdningen

Även här kan radiella SE lösas analytiskt (se sid 144-151).

Man erhåller eigenvärdena, Bohrs formel:

$$E_n = - \left[ \frac{m_e}{2\hbar^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{1}{n^2} = \frac{E_1}{n^2}$$

$-E_1 = 13.6\text{eV}$  vilket är joniseringsenergin för en väteatom i sitt grundtillstånd.

Vågfunktionen blir:

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

$a = \text{Bohrradien} \approx 0.529\text{\AA}$

$L_q^p(x)$  = associerade Lagrange-polynom

Grundtillstånd  $\psi_{100}(r, \theta, \phi) = Ae^{-r/a}$ , oberoende av  $\theta$  och  $\phi$ .

Normering av  $\phi_{nlm}$ :  $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty |\phi_{nlm}|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi = 1$

Om  $\psi_{nlm}(r, \theta, \phi)$  är oberoende av  $\theta$  och  $\phi$

$$1 = \int_0^\infty |\psi_{nlm}|^2 r^2 dr \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin\theta d\theta d\phi = 4 * \pi \int_0^\infty |\psi|^2 r^2 dr$$

$$1 = \int_0^\infty 4\pi A^2 e^{-2r/a} r^2 dr \quad \text{Sannolighetstätheten } \rho(r)$$

$$\rho(0) = 0$$

$$\rho'(r) = 4\pi A^2 (2re^{-2r/a} - \frac{2}{a} e^{-2r/a} r^2) = 0 \text{ för att finna max.}$$

$$\Rightarrow 2r = 2r^2/a \Rightarrow r = a \approx 0.529\text{\AA}$$

Väntevärde:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \psi_{100} x \psi_{100} r^2 \sin\theta dr d\theta d\phi \\ \langle x \rangle &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty \frac{1}{\pi a^3} e^{-2r/a} r^3 \sin^2\theta \cos\phi dr d\theta d\phi \end{aligned}$$

## 5.4 Väteatomens spektrum

Linjespektra uppkommer vid övergångar mellan energinivåer. I kvantmekaniken är energinivåerna diskreta så det blir specifika spektrallinjer.

Ett kvantum av elektromagnetisk strålning, a.k.a en foton, med energi  $h\nu$  ( $h = \text{Plancks konstant}$ ,  $\nu = \text{frekvensen } [Hz = s^{-1}]$ ) ser till att energin bevaras.

För väteatomen ges energinivåerna utav Bohrs formel.

$$h\nu = -13.6 \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right) \text{eV}$$

$n_i$  är initiala huvudkvanttalet och  $n_f$  det slutliga huvudkvanttalet.

Våglängd  $\lambda = \frac{c}{\nu} [\text{m}] \Rightarrow \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2} \right)$

Rydbergskonstant  $R = \frac{m_e}{4\pi\hbar^3} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 = 1.097 \times 10^7 \text{m}^{-1}$

Emission till:  $n_f = 1$  är Lyman-serien (UV)

$n_f = 2$  är Balmer-serien (synligt)

$n_f = 3$  är Paschen-serien (IR)