

Sammanfattning av SI1155 Teoretisk fysik

Yashar Honarmandi
yasharh@kth.se

30 april 2019

Sammanfattning

Innehåll

1	Teoretisk fysik	1
2	Grunderna i kvantmekanik	1
3	Endimensionella problem	7
4	Diracnotation	10
5	Kvantmekanik i tre dimensioner	16
6	Identiska partiklar	22
7	Störningsteori	22
8	Statistisk mekanik	25

1 Teoretisk fysik

Teorir En teori i fysik är ett matematiskt ramverk av naturlagar som ger samband mellan krafter och rörelse. Dessa baseras på resultat från experiment.

Modeller En modell är en beskrivning av ett system som innehåller vissa antaganden om vilka frihetsgrader systemet har och vilka krafter som verkar på dets komponenter.

2 Grunderna i kvantmekanik

Newtons mekanik I newtonsk mekanik beskrivs en partikel i ett inertialsystem av

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a},$$

där \mathbf{F} är summan av alla krafter på partikeln. Med givna initialvillkor kan partikelns bana beskrivas exakt.

Om partikeln endast påverkas av konservativa krafter, är dens energi konstant. För en sådan partikel är dens energi alltid större än potentialens minimum.

Analytisk mekanik Alternativt till newtonsk mekanik kan man formulera mekaniken med Lagranges och Hamiltons formaliser. Dessa utgår från att beskriva partikelns bana med generaliserade koordinater q_i och hastigheter \dot{q}_i (totala tidsderivator av koordinaterna), och hitta en bana som minimerar verkansintegralen

$$S = \int dt L$$

där $L = T - V$ och T är kinetiska energin. Dessa leder till ekvationer på formen

$$\partial_{q_i} L - \frac{d}{dt} \partial_{\dot{q}_i} L = 0.$$

Detta är Lagranges formalism.

Alternativt kan man införa generaliserade rörelsemängder $p_i = \partial_{\dot{q}_i} L$ och Hamiltonfunktionen $H = \dot{q}_i p_i - L = T + V$. Denna transformationen ger dig

$$\dot{q}_i = \partial_{p_i} H, \quad \dot{p}_i = -\partial_{q_i} H.$$

Detta är Hamiltons formalism.

Om systemet är symmetriskt i q_i -riktningen, beror H ej av denna koordinaten, vilket ger att $\dot{p}_i = 0$ och p_i är konstant. En sådan koordinat kallas för en cyklisk koordinat. Detta är ett specialfall av Nöethers sats, som säger att till varje symmetri hör en konserverad storhet.

En fråga är om man kan göra ett variabelbyte så att alla variabler är cykliska. För att diskutera detta, måste vi prata om kanoniska transformationer. En kanonisk transformation är ett variabelbyte som bevarar formen på Hamiltons ekvationer. Efter ett sådant variabelbyte fås en ny Hamiltonfunktion

$$H(Q, P, t) = H(q, p, t) + \partial_t S(q, P, t).$$

Vi vill nu gärna veta om denna nya storheten S är verkan. Dens totala tidsderivata ges av

$$\dot{S} = \partial_{q_i} S \dot{q}_i + \partial_{P_i} S \dot{P}_i + \partial_t S.$$

Om detta är en transformation så att alla koordinater är cykliska, fås

$$\dot{S} = \partial_{q_i} S \dot{q}_i + \partial_t S.$$

Vi noterar enligt ovan att $\partial_t S = -H(q, p, t)$. Om nu S skall vara verkan, måste denna totala tidsderivatan vara lika med Lagrangefunktionen. Definitionen av Hamiltonfunktionen ger då

$$\partial_{q_i} S = p_i, \quad \partial_{P_i} S = Q_i.$$

Vi får då Hamilton-Jacobis ekvation

$$H(q, \partial_p S, t) + \partial_t S = 0.$$

Behov för ny beskrivning I början av 1900-talet upptäcktes det via olika experiment att partiklar på små längdskalor visade beteende som ej samsvarade med klassiska teorier. Detta skapade ett behov för en ny teori.

Våg-partikel-dualitet Det första steget togs av Max Planck år 1900. I ett desperat försök på att beskriva svartkroppsstrålning antog han att elektromagnetisk strålning upptas och avges i diskreta kvanta av energin $\hbar\omega$, där \hbar är en helt ny konstant. Försöket lyckades.

Senare förstod Einstein att ljus bestod av diskreta enheter med energi $E = pc$, där p är enhetens rörelsemängd.

de Broglie kombinerade dessa två resultaten till sin hypotes: Att alla partiklar har vågegenskaper, och kan beskrivas av en våglängd som ges av

$$p = \hbar k = \frac{h}{\lambda}.$$

Vi har använt vågtalet $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ och introducerat Plancks konstant $h = 2\pi\hbar$.

de Broglie antog även att alla partiklar kan beskrivas av en vågfunktion som ges av $\Psi = Ae^{i(kx - \omega t)}$ för en fri partikel. Vid att sätta in resultaten ovan kan denna vågfunktionen skrivas som

$$\Psi = Ae^{i(\frac{p}{\hbar}x - \frac{E}{\hbar}t)}.$$

Motivation av Schrödingerekvationen Givet resultaten ovan, noterar vi

$$i\hbar\partial_t\Psi = E\Psi, -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x\Psi = \frac{p^2}{2m}\Psi.$$

Vi kommer ihåg den klassiska Hamiltonfunktionen $H = T + V$. För en fri partikel ges denna av $H = \frac{p^2}{2m} + V$. Vi ser nu att de två derivationsoperatorerna ovan ersätter totala respektive kinetiska energin, och Hamiltonsk mekanik inspirerar oss nu att skriva

$$i\hbar\partial_t\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x\Psi + V\Psi.$$

Efter detta kommer Schrödingerekvationen att behandlas som en naturlag. I mer allmänna fall kommer vi även skriva detta som

$$i\hbar\partial_t\Psi = H\Psi,$$

där H är en operator som representerar systemets Hamiltonfunktion.

Sannolikhet Den fysikaliska tolkningen av vågfunktionen är att $|\Psi|^2 dV = \Psi^*\Psi dV$ är sannolikheten för att hitta partikeln i en mycket liten volym. Vi kräver då

$$\int d^3x |\Psi|^2 = 1.$$

Med denna tolkningen refereras Ψ till som sannolikhetsamplituden.

Operatorer Vi har redan sett att det finns en koppling mellan operatorer på vågfunktionen och fysikaliska storheter. Baserad på detta definierar vi väntevärdet av en observabel q som

$$\langle q \rangle = \int d^3x \Psi^* \hat{q} \Psi.$$

Här är \hat{q} operatören som motsvarar q . Denna distinktionen kommer inte göras mycket vidare i sammanfattningen.

Vi kan tolka denna integralen som en inreprodukt, och med den tolkningen kräver vi att alla operatorer som representerar fysikaliska storheter är självadjungerade eller Hermiteska.

Osäkerhetsprincipen Bandbräddsteori ger oss för x och p att

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{1}{2}\hbar.$$

Här är Δx standardavvikelsen för x .

Kontinuitetsekvationen för sannolikhet Man kan visa att

$$\partial_t |\Psi|^2 + \vec{\nabla} \cdot \mathbf{j} = 0,$$

där \mathbf{j} är sannolikhetsströmmen

$$\mathbf{j} = -\frac{i\hbar}{2m}(\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^*).$$

Klassiskt förbjudna områden Områden där potentialen är större än ett tillstånds energi kallas klassiskt förbjudna områden. Klassiska system kan ej existera i såna områden, men vi kommer se att kvantmekaniska system har nollskild sannolikhet att finnas i klassiskt förbjudna områden.

Ehrenfests sats Man kan visa att

$$\frac{d\langle x \rangle}{dt} = \frac{1}{m} \langle p \rangle, \quad \frac{d\langle p \rangle}{dt} = -\langle \vec{\nabla} V \rangle.$$

VäginTEGRALER Även kvantmekaniken kan formuleras med hjälp av verkansintegralen. I denna formalismen ger sannolikheten för att en partikel väljer en bana mellan två punkter ges av

$$\sum e^{i\frac{S}{\hbar}},$$

där summationen görs över alla möjliga banor mellan de två punkterna.

Koppling till klassisk mekanik För att se kopplingen till klassisk fysik, är vi intresserade av att se vad som händer när $\hbar \rightarrow 0$. I detta fallet förväntar vi att de Broglie-våglängden blir liten, och att vågfunktionen därmed kommer oscillera mycket. Vi gör då ansatsen $\Psi = Ae^{i\frac{S}{\hbar}}$, där S är någon funktion. Vi antar att A varierar försumbart i rummet jämförd med S .

Kinetisk energi-operatören tillämpad på detta ger

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x^2 \Psi &= -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x \left(\partial_x A e^{i\frac{S}{\hbar}} + iA \frac{1}{\hbar} \partial_x S e^{i\frac{S}{\hbar}} \right) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\partial_x^2 A e^{i\frac{S}{\hbar}} + i\partial_x A \frac{1}{\hbar} \partial_x S e^{i\frac{S}{\hbar}} + i\frac{1}{\hbar} \partial_x A \partial_x S e^{i\frac{S}{\hbar}} + iA \frac{1}{\hbar} \partial_x^2 S e^{i\frac{S}{\hbar}} - A \frac{1}{\hbar^2} (\partial_x S)^2 e^{i\frac{S}{\hbar}} \right). \end{aligned}$$

Observera att i gränsen kommer endast en term att överleva. Vi får även

$$i\hbar \partial_t \Psi = i\hbar \left(\partial_t A e^{i\frac{S}{\hbar}} + iA \frac{1}{\hbar} \partial_t S e^{i\frac{S}{\hbar}} \right).$$

Även här kommer endast en term överleva i gränsen. Insatt i Schrödingerekvationen och evaluerad i gränsen fås

$$\left(\frac{1}{2m} (\partial_x S)^2 + V \right) \Psi = -\partial_t S \Psi,$$

vilket implicerar

$$\frac{1}{2m} (\partial_x S)^2 + V + \partial_t S = 0.$$

De två första termerna motsvarar Hamiltonfunktionen i klassisk mekanik, där i har gjort transformationen $p \rightarrow \partial_x S$. Med denna tolkningen ser vi att detta motsvarar Hamilton-Jacobis ekvation.

Separation av Schrödingerekvationen Betrakta Schrödingerekvationen för en statisk potential. Då verkar Hamiltonoperatoren endast på rumliga koordinater. Vi gör då produktansatsen $\Psi = \psi\phi$, där ψ endast beror av rumliga koordinater och ϕ endast av tiden. Detta ger

$$H\Psi = \phi H\psi = i\hbar\partial_t\Psi = i\hbar\psi\frac{d\phi}{dt}.$$

Vi kan nu dividera med Ψ för att få

$$\frac{1}{\psi}H\psi = \frac{i\hbar}{\phi}\frac{d\phi}{dt}.$$

Eftersom varje sida beror av olika koordinater, måste de vara lika med en konstant. Av ingen anledning alls väljer vi att kalla denna konstanten för E . Vi löser först tidsdelen för att få

$$\frac{d\phi}{dt} = -\frac{iE}{\hbar}\phi,$$

med lösning

$$\phi = Ce^{-i\frac{E}{\hbar}t}.$$

Vi ser att E måste motsvara systemets totala energi. Insatt i den andra ekvationen ger detta

$$H\psi = E\psi.$$

För stationära fall är alltså vågfunktionen ett egetillstånd till Hamiltonoperatoren.

Betrakta vidare väntevärdet av en observabel som representeras av en operator som ej verkar på tidskoordinaten. Detta ger

$$\begin{aligned}\langle q \rangle &= \int d^3x \Psi^* q \Psi \\ &= \int d^3x \psi^* \phi^* q (\psi \phi) \\ &= \int d^3x \psi^* \phi^* q \psi \phi \\ &= \int d^3x \psi^* |\phi|^2 q \psi \\ &= \int d^3x \psi^* q \psi.\end{aligned}$$

Alltså är väntevärdet fullständigt tidsberoende. Speciellt gäller för energin att

$$\begin{aligned}\langle q \rangle &= \int d^3x \Psi^* H \Psi \\ &= \int d^3x \psi^* H \psi \\ &= \int d^3x \psi^* E \psi \\ &= E \int d^3x \psi^* \psi \\ &= E.\end{aligned}$$

På samma sättet fås $\langle E^2 \rangle = E^2$ och $\Delta E = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} = 0$.

Vi kan även skriva en allmän lösning som en superposition

$$\Psi = \sum c_n \psi_n e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$

där $H\psi_n = E_n\psi_n$ och summationen görs över hela systemets energispektrum.

Möjliga energier Om en partikel finns i någon potential, måste alla energiegenvärden vara större än potentialens minimum. För att visa detta, kan vi observera att

$$\langle p^2 \rangle = \int dx |p\Psi|^2 > 0$$

och

$$\langle V \rangle = \int dx V|\Psi|^2 > V_{\min},$$

och därmed måste energins väntevärde vara större än V_{\min} .

Kontinuitetsvillkor för vågfunktionen Det gäller att vågfunktionen är kontinuerlig överallt och att dens derivata är kontinuerlig överallt förutom där potentialen är oändlig.

För att visa detta, integrera Schrödingerekvationen från $-\varepsilon$ till ε . Med $H = -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2 + V$ fås

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} dx -\frac{\hbar^2}{2m}\partial_x^2\Psi + V\Psi = \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} dx E\Psi.$$

Eftersom vågfunktionen antas vara normerbar, måste högersidan gå mot 0 då $\varepsilon \rightarrow 0$. Det som finns kvar är

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} dx \partial_x^2\Psi = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} dx V\Psi.$$

Om potentialen är ändlig, kommer även högersidan gå mot 0, vilket implicerar att $\partial_x\Psi$ är kontinuerlig, och då måste även Ψ vara kontinuerlig. Om nu potentialen skulle vara oändlig, skulle högersidan kunna bli ändlig även när $\varepsilon \rightarrow 0$, och detta ger att derivatan gör ett hopp. Däremot, om man integrerar igen, kommer man ändå få att Ψ är kontinuerlig.

Harmoniska oscillatorn Harmoniska oscillatorn är ett viktigt problem i kvantmekaniken.

Klassiskt dyker det i bland upp problem som involverar partiklar i en potential som är kvadratisk. Ett typiskt exempel är en partikel som är fast i en fjäder. I dessa sammanhang kommer vi skriva potentialen som $V = \frac{1}{2}m\omega^2x^2$. Vi vet att partikelns rörelse är periodisk med en viss amplitud. Dens totala energi ges av $E = \frac{1}{2}m\omega^2A^2$, där A är dens amplitud.

Både klassiskt och kvantmekaniskt kommer vi Taylorutveckla olika potentialer och få

$$V \approx V(0) + \left. \frac{dV}{dx} \right|_0 x + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V}{dx^2} \right|_0 x^2.$$

Vi antar att $x = 0$ motsvarar jämvikt, varför den andra termen måste vara 0. Vidare är det konstanta bidraget ointressant, då det ej ger något bidrag till fysiken. Kvar står en harmonisk oscillatorterm vars styrka ges av potentialens krökning i jämviktsläget.

Stern-Gerlachs experiment I Stern-Gerlachs experiment sköts en stråla av silveratomer genom ett magnetfält, och observerade strålen på andra sidan. Resultatet blev två distinkta träffpunkter.

Atomernas energi i magnetfältet ges av $H = -\mu \cdot \mathbf{B}$. Om det magnetiska momentet μ är intrinsikt, ges z -komponenten av kraften på atomen av $F_z = -\mu \cdot \frac{d\mathbf{B}}{dz}$.

Stern och Gerlach tolkade sitt experiment som att de hade hittat en rumskvantisering som Bohr hade postulerat. Detta var en feltolkning, då uppsplittringen orsakas av elektronspinnen. Denna tolkningen föreslogs först i 1925 av Pauli och Kramers. Uhlenbeck och Goudsmit publicerade en artikel om detta i 1926.

Spinn Vi har nu hittat halvtaliga lösningar av l för rörelsemängdsmomentet. Vi tror att dessa kommer beskriva det som kallas för spinn. För att införa spinn, postulerar vi nu att varje partikel har ett intrinsikt rörelsemängdsmoment \mathbf{S} som uppfyller

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z, [S^2, S_z] = 0,$$

alltså samma egenskaper som banrörelsemängdsmomentet hade.

Egenvärdet för detta rörelsemängdsmomentet är $\hbar^2 s(s+1)$. Värdet av s är fixt för en given sorts partikel, och är:

- $\frac{1}{2}$ för materiepartiklar som elektroner, kvarkar, protoner, neutroner osv.
- 1 för kraftpartiklar som fotoner, gluoner och Z - och W -bosoner.
- 0 för Higgsbosonen.
- 2 för den hypotetiska gravitonen.

För att konstruera operatören, tittar vi på experimenten för $s = \frac{1}{2}$ -partiklar. För dessa ersätter s kvanttalet l i halvtaliga fall. Det visar sig att det magnetiska momentet i z -riktning ges av $\mu_z = -\frac{e}{m}S_z$, där $S_z = \pm\frac{\hbar}{2}$. Spinnoperatören kan då i egenbasen konstrueras som

$$S_z = \frac{1}{2}\hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, S^2 = s(s+1)\hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Egentillstånden kallas för spinorer, och betecknas med χ_{\pm} eller $|\frac{1}{2}, \pm 1\rangle$.

Det motsvarande Hilbertrummet är tvådimensionellt, och vi kan genom vårt postulat införa stegoperatörerna

$$S_{\pm} = S_x \pm iS_y.$$

De verkar enligt

$$S_{\pm} |s, m\rangle = \sqrt{s(s+1) - m(m \pm 1)}\hbar |s, m \pm 1\rangle.$$

Vi kan då konstruera matriserna

$$S_+ = \hbar \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}, S_- = \hbar \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}.$$

Detta ger oss

$$S_x = \frac{1}{2}\hbar \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, S_y = \frac{1}{2}\hbar \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}.$$

Addition av rörelsemängdsmoment Betrakta det totala spinnet $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ för ett system. Eftersom de två termerna opererar på olika koordinater, gäller det att

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z.$$

Vi har nu två val av bas för Hilbertrummet:

- Produktbasen $|s_1, s_2, m_1, m_2\rangle = |s_1, m_1\rangle \otimes |s_2, m_2\rangle$. Detta visar sig inte vara en bra bas.
- Den kopplade basen $|s_1, s_2, s, m\rangle$, som även skrivs $|s, m\rangle$.

För att göra basbytet, kan vi använda fullständighetsrelationen

$$|s, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} |s_1, s_2, m_1, m_2\rangle \langle s_1, s_2, m_1, m_2 | s, m \rangle.$$

Vi definierar då Clebsh-Gordankoefficienterna

$$C_{m_1, m_2, m}^{s_1, s_2, s} = \langle s_1, s_2, m_1, m_2 | s, m \rangle.$$

Dessa är endast nollskilda om $m = m_1 + m_2$. Detta ses eftersom $S_z = S_{1z} + S_{2z}$. Vidare kan s anta värden från $|s_1 - s_2|$ till $s_1 + s_2$. Detta ses eftersom produktbasen innehåller $(2s_1 + 1)(2s_2 + 1)$ basvektorer. Om vi antar $s_1 > s_2$, kan vi testa påståendet i den kopplade basen. Det totala antalet basvektorer är då

$$\sum_{s_1 - s_2}^{s_1 + s_2} 2s + 1 = (2s_1 + 1)(2s_2 + 1).$$

3 Endimensionella problem

Partikel i oändlig låda För att få en känsla för vilken sorts fysik som kommer ut av kvantmekaniken, betraktar vi en partikel i en oändlig lådpotential, dvs.

$$V = \begin{cases} 0, & 0 < x < a, \\ \infty, & \text{annars.} \end{cases}$$

Detta motsvarar en låda med oändligt starka väggar.

Vi noterar först att Schrödingerekvationen ger

$$\partial_x^2 \Psi = -\frac{2m(E - V)}{\hbar^2} \psi.$$

Alltså är vågfunktionens krökning proportionell mot $\sqrt{E - V}$. Detta implicerar om att $E - V < 0$ avtar beloppet av vågfunktionen exponentiellt i detta området. Om detta gäller överallt, kan det ej existera lösningar för $E < V_{\min}$. Vi kommer därför anta att detta är sant härifrån.

Vi observerar även att argumentet implicerar att eftersom potentialen är oändlig utanför lådan, måste vågfunktionen endast vara nollskild inuti lådan, och det återstår att lösa Schrödingerekvationen i denna region. Här fås.

$$\begin{aligned} -\frac{\hbar^2}{2m} \partial_x \partial_x \psi &= E\psi, \\ \partial_x \partial_x \psi &= -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi. \end{aligned}$$

Vi definierar nu

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$$

och får

$$\partial_x \partial_x \psi = -k^2 \psi.$$

Detta har lösningar

$$\psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}.$$

För att få mer information, behövs randvillkor. Vi kräver att vågfunktionen är kontinuerlig, vilket ger $\psi(0) = \psi(a) = 0$. Första randvillkoret ger

$$\begin{aligned} A + B &= 0, \\ \psi &= A \sin kx. \end{aligned}$$

Observera att detta inte kan uppfyllas för $k = 0$, varför denna möjligheten kan försummas.

Andra randvillkoret ger

$$ka = n\pi.$$

Nu kan energin bestämmas enligt

$$\begin{aligned} \frac{n^2 \pi^2}{a^2} &= \frac{2mE}{\hbar^2}, \\ E &= \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2}. \end{aligned}$$

Slutligen ger normaliseringsvillkoret

$$\int_0^a dx |B|^2 \sin^2 kx = 1.$$

Integralen på vänstersidan är

$$|B|^2 \int_0^a dx \frac{1 - \cos 2kx}{2}.$$

Den andra termen ger inget bidrag eftersom den har period a , och detta ger

$$|B|^2 \frac{a}{2} = 1,$$

$$|B| = \sqrt{\frac{2}{a}}.$$

Observera att vi endast skriver absolutbeloppet eftersom B kan innehålla en komplex fas utan att det ändrar fysiken.

Fria partiklar För en fri partikel, dvs. en partikel som inte känner någon potential, är egenfunktionerna till Hamiltonoperatoren plana vågor. Om en given lösning har vågtal k , är lösningen

$$\Psi = Ae^{i(kx - \omega t)}.$$

Detta är en egenfunktion till rörelsemängdsoperatoren med egenvärde $p = \hbar k$. Energin ges då av

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \hbar \omega(k),$$

där sista likheten kommer av energioperatoren som en partiell derivata med avseende på tiden. En sådan relation mellan ω och k kallas för en dispersionsrelation.

Detta tillståndet har en konstant sannolikhetstäthet överallt. Därmed är tillståndet ej normerbara, och såna tillstånd kan i sig själv ej vara fysikaliska.

För att få ett normerbart tillstånd för en fri partikel, kan man superponera egentillstånden enligt

$$\Psi(x, t) \Big|_{t=0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \Psi(k, t) \Big|_{t=0} e^{ikx}$$

Detta är Fouriertransformen, där $\Psi(k) \Big|_{t=0}$ är Fouriertransformen vid $t = 0$, och man har att

$$\Psi(k, t) \Big|_{t=0} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dx \Psi(x, t) \Big|_{t=0} e^{-ikx}.$$

Vi kan nu skriva vågfunktionens tidsutveckling som

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

Det visar sig att sådana tillstånd kan vara normerbara.

Fashastighet och gruppastighet Våghastigheten hos en plan våg kallas fashastigheten och ges av $v_f = \frac{\omega}{k}$. För en plan våg ges den av $v_f = \sqrt{\frac{E}{2m}}$. Den klassiska hastigheten för en partikel med energi E ges av $v_g = \sqrt{\frac{2E}{m}}$. Det är ju inte kul, varför beter inte kvantmekaniska partiklar sig likadant? Det kommer av att ett vågpaket inte rör sig med fashastigheten till någon av vågorna den är uppbyggd av, men med gruppastigheten $v_g = \frac{d\omega}{dk}$.

För att se hur den uppkommer, antag att $\Psi(k)$ har ett maximum vid k_0 och har så liten spridning att expansionen

$$\omega = \omega_0 + v_g(k - k_0)$$

för den givna definitionen av v_g är en bra approximation överallt där $\Psi(k)$ inte är försumbar. Detta ger

$$\begin{aligned}\Psi(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dk \Psi(k, t) e^{i(kx - (\omega_0 + v_g(k - k_0))t)} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i(v_g k_0 - \omega_0)t} \int_{-\infty}^{\infty} dk \Psi(k, t) e^{ik(x - v_g t)} \\ &= e^{i(v_g k_0 - \omega_0)t} \Psi(x - v_g t, 0).\end{aligned}$$

Detta är alltså ett vågpaket som rör sig med hastighet v_g .

Deltapotentialen Betrakta en potential $V = -\alpha\delta(x)$. Vi vill studera både bundna tillstånd till dena potentialen och spridning på den.

Bundna tillstånd fås för $E < 0$, och ges av

$$\psi = Ae^{\kappa x} + Be^{-\kappa x}, \quad \kappa = \sqrt{-\frac{2mE}{\hbar^2}}$$

där konstanterna är olika på varje sida av potentialen. Mer specifikt ger normeringskrav och kontinuitet att

$$\psi = \begin{cases} Ae^{-\kappa x}, & x > 0, \\ Ae^{\kappa x}, & x < 0. \end{cases}$$

Derivatan av vågfunktionen är diskontinuerlig. Integration av Schrödingerekvationen ger

$$\int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} dx \partial_x^2 \Psi = \left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{\varepsilon} - \left. \frac{d\Psi}{dx} \right|_{-\varepsilon} = \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\varepsilon}^{\varepsilon} dx V \Psi.$$

Med den givna potentialen blir högersidan $-\frac{2m\alpha A}{\hbar^2}$. Å andra sidan har derivatan värdet $-\kappa Ae^{-\kappa\varepsilon}$ för $x > 0$ och $\kappa Ae^{-\kappa\varepsilon}$ för $x < 0$, fås

$$-2\kappa A = -\frac{2m\alpha A}{\hbar^2},$$

vilket har lösningen $E = -\frac{m\alpha^2}{2\hbar^2}$. Alltså finns endast ett bundet tillstånd.

Vi studerar vidare spridningstillstånden, som har energi $E > 0$. Om vi antar att det kommer in en våg från vänster, ges vågfunktionen av

$$\Psi = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx}, & x < 0, \\ Ce^{ikx}, & x > 0, \end{cases}$$

där $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$. Normerbarheten av lösningen är ointressant, då vi endast är intresserade av hur stor sannolikheten är för att partikeln transmittas eller reflekteras.

Kontinuitetsvillkoret ger $A + B = C$. Derivatans diskontinuitet ger

$$Cik - Aik + Bik = -\frac{2m\alpha}{\hbar^2} \Psi(0) = -\frac{2m\alpha}{\hbar^2} (A + B).$$

Vi definierar $\beta = \frac{m\alpha}{\hbar^2 k}$. Då har detta systemet lösningar

$$B = \frac{i\beta}{1 - i\beta} A, \quad F = \frac{1}{1 - i\beta} A.$$

Vi vill använda detta för att definiera transmissions- och reflektionskoefficienter i termer av sannolikhetsström. För en plan våg är sannolikhetsströmmen proportionell mot $|\Psi|^2$, och övriga faktorer kommer vara lika i vårt fall eftersom alla ingående plana vågor har samma vågtal. Det visar sig också att sannolikhetsströmmen på

vänstersidan ges av $|A|^2 - |B|^2$, alltså av ett bidrag från den inkommande vågen och ett från den reflekterade vågen. Då kan vi definiera

$$T = \frac{|B|^2}{|A|^2} = \frac{1}{1 + \frac{m\alpha^2}{2\hbar^2 E}},$$

$$R = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{1}{1 + \frac{2\hbar^2 E}{m\alpha^2}}.$$

Dessa uppfyller $T + R = 1$, och vi noterar att transmissionssannolikheten ökar med E . Vi noterar även att dessa ej beror på om potentialen är en deltabrunn eller en deltavägg. Anledningen till att partiklar kan koma sig genom deltaväggar är tunneling.

Ändlig potentialbrunn Tillkommer kanske.

Rektangulär potentialbarriär Tillkommer kanske.

4 Diracnotation

Kvantmekaniska tillstånd och tillståndspostulatet Vi utvidgar nu konceptet vågfunktion till ett allmänt kvantmekaniskt tillstånd $|\Psi\rangle$. Detta är en så kallad ketvektor i ett Hilbertrum. Ett fundamentalt postulat i kvantmekaniken är att $|\Psi\rangle$ beskriver systemet fullständigt.

Till ketvektorerna hör även bravektorerna $\langle\Psi|$, som bildar dualrummet till Hilbertrummet som alla ketvektorer finns i.

Inreprodukt och ortogonalitet Till dessa hör en inreprodukt

$$\langle\Psi|\Phi\rangle = \int d^3\mathbf{x} \Psi^* \Phi.$$

Denna inreprodukten uppfyller $\langle\Psi|\Phi\rangle = \langle\Psi|\Phi\rangle^*$.

Baserad på detta kan vi införa ortogonalitet och normerbarhet. Vi säger att en vektor är normerad om $\|\Psi\|^2 = \langle\Psi|\Psi\rangle = 1$. Vi kommer förutsätta att vektorerna vi ser är normerade. Vi säger även att $|\Psi_1\rangle$ och $|\Psi_2\rangle$ är ortonormala om $\langle\Psi_i|\Psi_j\rangle = \delta_{ij}$.

Operatorer och operatorpostulatet Ett annat fundamentalt postulat i kvantmekaniken är att observabler representeras av Hermiteska operatorer med en fullständig mängd av egenvektorer. Och vad betyder detta?

Att representera en observabel med en operator innebär att det till varje klassiska observabel A som kan skrivas som $A(x, p)$ tillhör en operator $\hat{A}(\hat{x}, \hat{p})$. Om det ej finns en klassisk motsvarighet till A , fås operatoren från experiment.

Med Diracnotation kan vi även skriva en operatoren som $A = |\Psi_1\rangle\langle\Psi_2|$. Vi använder i bland begreppet c-nummer om $\langle| \rangle$ och q-nummer om $|\rangle|$. Med detta kan vi även skriva $\langle A \rangle = \langle\Psi|A|\Psi\rangle$.

För att prata om Hermiteska operatorer, måste vi först prata om adjungerade operatorer. Den adjungerade operatoren A^\dagger till A definieras som den operatoren så att

$$\int d^3\mathbf{x} \Psi^* A \Phi = \int d^3\mathbf{x} A \Psi^* \Phi.$$

Med Diracnotation kan detta skrivas som $\langle\Phi|A|\Psi\rangle = \langle\Psi|A^\dagger|\Phi\rangle^*$. En Hermitesk operator är en operator som uppfyller $A^\dagger = A$. Det visar sig att operatorer som x, p och H uppfyller detta, och det är ju trevligt.

Några viktiga räkneregler för adjungerade operatorer är:

- $(c_1 A + c_2 B)^\dagger = c_1^* A^\dagger + c_2^* B^\dagger$.
- $(A^\dagger)^\dagger = A$.
- $(AB)^\dagger = B^\dagger A^\dagger$.

- Normen i kvadrat av $A|\Psi\rangle$ ges av $\langle A^\dagger A|\Psi\rangle$.

Det kommer visa sig att vi är intresserade av att studera egenvärdesproblem för självadjungerade operatorer. Därför vill vi veta lite om egenvärdena och egenfunktionerna till såna operatorer.

Betrakta först ett egentillstånd $|\Psi_n\rangle$ med egenvärde a_n . Vi får:

$$\langle A \rangle = \langle \Psi_n | A | \Psi_n \rangle = (\langle \Psi_n | A | \Psi_n \rangle)^*,$$

vilket implicerar att $a_n = a_n^*$, och vi drar slutsatsen att självadjungerade operatorer har reella egenvärden.

Betrakta vidare två olika egentillstånd. Vi får

$$\langle \Psi_n | A | \Psi_m \rangle = a_m \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle = \langle \Psi_m | A | \Psi_n \rangle^* = a_n^* \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle^* = a_n^* \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle,$$

och drar slutsatsen att $\langle \Psi_n | \Psi_m \rangle = \delta_{nm}$. Observera att om samma egenvärde har flera egenfunktioner, kan man använda Gram-Schmidts metod för att få ortogonala egenfunktioner.

Att bevisa att dessa egenvektorer är fullständiga är allmänt bara möjligt för ändligdimensionella vektorrum. Vi kommer baka detta in i postulatet, och postulera att operatorerna vi vill betrakta är konstruerade så att detta är sant.

Diracnotation och operatorer Med fullständighetspostulatet kan vi nu skriva ett allmänt tillstånd som $|\Psi\rangle = c_i |\Psi_i\rangle$, och vi ser även att $c_i = \langle \Psi_i | \Psi \rangle$. Vilken bas har vi utvecklat $|\Psi\rangle$ i? Jo, det är godtyckligt. Oftast kommer det vara egenbasen till en operator.

För att en utgångspunkt, startar vi med identitetsoperatoren I . Med resonemanget ovan kan vi skriva

$$I|\Psi\rangle = |\Psi\rangle = |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| |\Psi\rangle,$$

vilket implicerar $I = |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i|$.

Nu kan vi betrakta en godtycklig operator Q och skriva

$$Q = IQI = |\Psi_i\rangle\langle\Psi_i| Q |\Psi_j\rangle\langle\Psi_j|.$$

Vi kan definiera $Q_{ij} = \langle \Psi_i | Q | \Psi_j \rangle$, och får då

$$Q = Q_{ij} |\Psi_i\rangle\langle\Psi_j|.$$

Sannolikhetstolkning Med hjälp av detta kan vi skriva

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle \Psi | I | \Psi \rangle = \langle \Psi | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \Psi \rangle = c_i^* c_i = 1.$$

Vi tolkar detta som att $|c_i|^2$ är sannolikheten att systemet är i tillståndet $|\Psi_i\rangle$.

Vi kan även skriva väntevärdet av en observabel

$$\langle A \rangle = \langle \Psi | A | \Psi \rangle = \langle \Psi | A I | \Psi \rangle = \langle \Psi | A | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \Psi \rangle = a_i \langle \Psi | \Psi_i \rangle \langle \Psi_i | \Psi \rangle = a_i |c_i|^2.$$

Notera hur snyggt detta blir när vi använder operatorpostulatet. Detta resultatet tolkar vi som att väntevärdet ges av en summa av produkter av egenvärden och sannolikheten för att systemet är i det motsvarande egentillståndet.

Mätpostulatet Ett annat fundamentalt postulat i kvantmekaniken är följande:

Om ett system befinner sig i ett tillstånd $|\Psi\rangle$ ger en mätning av storheten A något av egenvärdena a_i till A som resultat med sannolikhet $\langle \Psi_i | \Psi \rangle$. Mätningen ändrar även systemets tillstånd från $|\Psi\rangle$ till $|\Psi_i\rangle$, och vi säger att tillståndet kollapsar.

Schrödingerekvationen Det sista postulatet i kvantmekaniken är att tillståndets tidsutveckling ges av

$$H|\Psi\rangle = i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi\rangle.$$

Kommutatorer Vi definierar kommutatorn mellan två operatorer som

$$[A, B] = AB - BA.$$

Om denna är 0 säjs A och B att kommutera. Om två operatorer kommuterar spelar det ingen roll i vilken ordning man mäter de motsvarande observablerna - man kommer få samma resultat.

Kommutatorn uppfyller följande relationer:

- $[A, A] = 0.$
- $[A, B] = -[B, A].$
- $[AB, C] = ABC - CAB = ABC - ACB + ACB - CAB = A[B, C] + [A, C]B.$
- $[A, BC] = ABC - BCA = ABC - BAC + BAC - BCA = B[A, C] + [A, B]C.$

Kvantmekanisk harmonisk oscillator Den kvantmekaniska harmoniska oscillatorn beskrivs av

$$H = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}m\omega^2x^2.$$

vi vill skriva Hamiltonoperatoren i termer av nya operatorer, så kallade stegoperatorer. Den första är sänkningsoperatoren

$$a = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(ip + m\omega x)$$

och höjningsoperatoren

$$a^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar m\omega}}(-ip + m\omega x).$$

Vi noterar att $a^\dagger \neq a$, och därför representerar dessa inte i sig själv observabler. Däremot är

$$x = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(a^\dagger + a), \quad p = i\sqrt{\frac{\hbar m\omega}{2}}(a^\dagger - a).$$

Kommutatorn mellan dessa är

$$\begin{aligned} [a, a^\dagger] &= \frac{1}{2\hbar m\omega}[ip + m\omega x, -ip + m\omega x] \\ &= \frac{1}{2\hbar m\omega}([p, p] + m^2\omega^2[x, x] + im\omega[p, x] - im\omega[x, p]) \\ &= \frac{1}{2\hbar m\omega}(im\omega(-i\hbar) - im\omega(i\hbar)) \\ &= 1. \end{aligned}$$

Detta implicerar

$$aa^\dagger = a^\dagger a + 1.$$

Vi kan nu skriva Hamiltonoperatoren som

$$\begin{aligned} H &= -\frac{1}{2m}\frac{\hbar m\omega}{2}(a^\dagger - a)^2 + \frac{1}{2}m\omega^2\frac{\hbar}{2m\omega}(a^\dagger + a)^2 \\ &= -\frac{\hbar\omega}{4}((a^\dagger)^2 + a^2 - a^\dagger a - aa^\dagger) + \frac{\hbar\omega}{4}((a^\dagger)^2 + a^2 + a^\dagger a + aa^\dagger)^2 \\ &= \frac{\hbar\omega}{2}(a^\dagger a + aa^\dagger) \\ &= \frac{\hbar\omega}{2}(2a^\dagger a + 1) \\ &= \hbar\omega\left(a^\dagger a + \frac{1}{2}\right). \end{aligned}$$

Vi kan definiera nummeroperatoren $N = a^\dagger a$, och då skriva $H = \hbar\omega (N + \frac{1}{2})$. Nummeroperatoren uppfyller

$$\begin{aligned}[N, a] &= a^\dagger[a, a] + [a^\dagger, a]a = -a, \\ [N, a^\dagger] &= a^\dagger[a, a^\dagger] + [a, a^\dagger]a = a^\dagger.\end{aligned}$$

Därmed uppfyller Hamiltonoperatoren (eftersom multipler av identiteten kommuterar med allt):

$$\begin{aligned}[H, a] &= -\hbar\omega a, \\ [H, a^\dagger] &= \hbar\omega a^\dagger.\end{aligned}$$

Antag nu att vi känner en egenfunktion Ψ . Då får vi

$$Ha\Psi = aH\Psi - \hbar\omega a\Psi = (E - \hbar\omega)a\Psi,$$

och $a\Psi$ är en ny egenfunktion med egenvärde $E - \hbar\omega$. Vi får även

$$Ha^\dagger\Psi = a^\dagger H\Psi + \hbar\omega a^\dagger\Psi = (E + \hbar\omega)a^\dagger\Psi,$$

och vi ser nu varför vi döpte operatorena som vi gjorde.

Vi vet samtidigt att vi kan inte fortsätta att sänka potentialen och hitta nya egenfunktioner för alla möjliga egenvärden. Därför måste det finnas ett Ψ_0 så att Ψ_0 är en egenfunktion med egenvärde E_0 , men $a\Psi_0$ ej är en egenfunktion. Eftersom operatoralgebran funkar som den gör, är då den enda möjligheten att $a\Psi_0 = 0$. Detta ger en ordinarie differentialekvation med lösning

$$\Psi_0 = Ae^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}}, \quad A = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}}.$$

Vi ser vidare att grunntillståndsenenergi ges av $E = \frac{1}{2}\hbar\omega$, eftersom $a\Psi_0 = 0$ och $H = \hbar\omega (a^\dagger a + \frac{1}{2})$. Vidare ges då det fullständiga energispektret av $E_n = (\frac{1}{2} + n)\hbar\omega, n = 0, 1, \dots$

De nästa tillstånden kan fås enligt

$$\Psi_n = A_n(a^\dagger)^n\Psi_0 \propto H_n e^{-\frac{m\omega x^2}{2\hbar}},$$

där H_n är Hermitepolynomen. Detta hade man också kunnat få med en potensserielösning, men detta är mycket snyggare.

Vi tittar lite på nummeroperatoren igen. Den är självadjungerad, så man skulle kunna tro att den representerar en observabel. Det visar sig att den gör det, ty om vi definierar $|n\rangle$ som egentillståndet till Hamiltonoperatoren med energi E_n , ger egenvärdesekvationen att $N|n\rangle = n|n\rangle$, och N ger alltså ett mått på tillståndets energi.

Till sist kommer lite om normering. Vi antar att det förra tillståndet var normerat, och vill ha en konstant A så att om $a|n\rangle = A|n-1\rangle$, är även det nya tillståndet normerat. Vi får

$$|A|^2 \langle n-1|n-1\rangle = \langle a^\dagger a|n\rangle = n \langle n|n\rangle,$$

där vi har utnyttjat att om $|\Phi\rangle = a|\Psi\rangle$ är $\langle\Phi|\Phi\rangle = \langle a^\dagger a|\Psi\rangle$. Eftersom de två tillstånden är normerade, måste $A = \sqrt{n}$. Alltså är $a|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle$. På samma sätt fås $a^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle$.

Tillstånd som vektorer Om vi utvecklar ett tillstånd i ortonormala basfunktioner, kan utvecklingskoefficienterna vara element i vektorer. Mer specifikt, om vi utvec Med denna formalismen kan till exempel inreprodukten skrivas som en skalärprodukt.

Operatorer som matriser Om man skriver tillstånden som vektorer, ser vi att operatorer blir matriser, ty vi kommer ihåg att identitetsoperatoren kunne skrivas som $I = |m\rangle\langle m|$. Detta ger skriva

$$A = IAI = |m\rangle\langle m|A|n\rangle\langle n| = |m\rangle A_{mn}\langle n|,$$

där de olika A_{mn} är element i en matris som sedan kan operera på tillståndsvektorerna. Vi ser nu att en självadjungerad operator måste uppfylla

$$A_{mn} = \langle m|A|n\rangle = \langle n|A|m\rangle = A_{mn}^*,$$

och Hermiteska operatorer representeras av självdjungerade matriser. Sammansättningen av två operatorer ges av

$$AB = IAIBI = |m\rangle \langle m|A|k\rangle \langle k|B|n\rangle |n\rangle = |m\rangle A_{mk}B_{kn} |n\rangle,$$

och motsvaras av matrismultiplikation.

Om man utvecklar tillstånden i egenfunktioner till A , ges matriselementen av

$$A_{mn} = \langle m|A|n\rangle = a_n \langle m|n\rangle = a_n \delta_{mn}.$$

Diracnotation i diskreta och kontinuerliga fall I kontinuerliga fall ersätts summationer över egentillstånd med integraler. Med denna övergången kommer en övergång från att sannolikheten ges av $|\langle n|\Psi\rangle|^2$ till att sannolikheten för att hitta partikeln i ett litet intervall ges av $dx |\langle x|\Psi\rangle|^2$, där $|x\rangle$ är ett egentillstånd till positionsoperatoren, och vi kan alltså behandla vågfunktionen som en expansionskoefficient av det allmänna tillståndet $|\Psi\rangle$. Utifrån detta identifierar vi $\Psi = \langle x|\Psi\rangle$. Identiteten blir

$$I = \int dx |x\rangle \langle x|.$$

Ortonormering I diskreta fall är ortonormeringsvillkoret $\langle m|n\rangle = \delta_{mn}$. I kontinuerliga fall vill vi använda Fouriertransformen för att hitta ett ortonormeringsvillkor.

Vi vet från teori om Fouriertransformen att

$$\begin{aligned}\delta(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{ikx}, \\ \delta(k) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx}.\end{aligned}$$

Betrakta nu två olika egentillstånd till rörelsemängdsoperatoren, dvs. plana vågor. Ortonormering av dessa ger

$$\begin{aligned}\langle p'|p\rangle &= \int dx \langle p'|x\rangle \langle x|p\rangle \\ &= |A|^2 \int dx e^{-i\frac{p'}{\hbar}x} e^{i\frac{p}{\hbar}x} \\ &= |A|^2 \hbar \int dy e^{i(p-p')y} \\ &= |A|^2 2\pi \hbar \delta(p-p').\end{aligned}$$

Egenfunktionerna är inte fullständigt specificerade än, så vid att välja $A = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}$ fås ett ortonormeringsvillkor $\langle p'|p\rangle = \delta(p-p')$, vilket är ganska analogt med ortonormeringsvillkoret i diskreta fall.

Positionseigenfunktioner Betrakta nu positionsoperatoren i rörelsemängdsbasen. Egenfunktionsvillkoret ger

$$\hat{x} \langle p|x\rangle = x \langle p|x\rangle = x \text{braket} p^*,$$

vilket implicerar $\hat{x} = -\frac{\hbar}{i} \partial_x$ (detta kommer även fram från Fouriertransformens egenskaper). Deltafunktionsnormering, evt. Fouriertransformering, ger $\langle x|y\rangle = \delta(x-y)$.

Fullständighet för operatorer Två Hermiteska operatorer har en fullständig mängd gemensamma egenfunktioner om och endast om och endast om $[A, B] = 0$. Det finns ett bevis för detta i Mats' anteckningar.

Utvidgad osäkerhetsprincip För två självdjungerade operatorer A och B är

$$\Delta A \Delta B = \frac{1}{2} |\langle [A, B] \rangle|.$$

För att visa detta, bilda operatorerna $a = A - \langle A \rangle$ och $b = B - \langle B \rangle$. Vi får

$$\langle a^2 \rangle = \langle A^2 - 2 \langle A \rangle A + \langle A \rangle^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$$

och motsvarande för b . Cauchy-Schwarz' olikhet ger

$$\langle a^2 \rangle \langle b^2 \rangle \geq |\langle ab \rangle|^2.$$

Vi kan skriva

$$ab = \frac{1}{2}(ab + ba) + \frac{1}{2}[a, b].$$

Den första termen är självdjungerad, medan den andra byter tecken vid adjungering. Vi får därmed

$$\langle ab \rangle = \left\langle \frac{1}{2}(ab + ba) \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2}[a, b] \right\rangle.$$

Vi noterar att

$$\langle [a, b] \rangle^* = -\langle [a, b] \rangle,$$

så denna termen måste vara helt imaginär. Detta implicerar

$$\langle ab \rangle \geq \left\langle \frac{1}{2}[a, b] \right\rangle^2.$$

Kommutatorn ges av

$$\begin{aligned} [a, b] &= (A - \langle A \rangle)(B - \langle B \rangle) - (B - \langle B \rangle)(A - \langle A \rangle) \\ &= AB - \langle B \rangle A - \langle A \rangle B + \langle A \rangle \langle B \rangle - (BA - \langle A \rangle B - \langle B \rangle A + \langle A \rangle \langle B \rangle) \\ &= [A, B], \end{aligned}$$

och beviset är klart.

Osäkerhetsprincipen kan även formuleras lite annorlunda, vid att skriva imaginärtermen ovan som

$$-i \left\langle \frac{1}{2} i [a, b] \right\rangle.$$

med den fördel att operatorn vars väntevärde beräknas nu är självdjungerad. Osäkerhetsprincipen kan då skrivas som

$$\Delta A \Delta B = \frac{1}{2} |\langle i [A, B] \rangle|$$

Mats har ett bevis i sina anteckningar, formulerad med en något konstigare operator. Detta beviset tyckte jag varken var förtydligande eller till hjälp, så jag struntar i att visa det.

Tolkningen av detta är att om två operatorer kommuterar, är de samtidigt mätbara. Vi säger att de är kompatibla. Om två operatorer inte kommuterar, säger vi att de är inkompatibla. Då är de inte allmänt samtidigt mätbara.

Tidsändring av väntevärden Vi får

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\langle Q \rangle}{dt} &= i\hbar \frac{d}{dt} \langle \Psi | Q | \Psi \rangle \\ &= i\hbar \langle \Psi | Q | \partial_t \Psi \rangle + i\hbar \langle \partial_t \Psi | Q | \Psi \rangle + i\hbar \langle \dot{Q} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | Q | i\hbar \partial_t \Psi \rangle - \langle i\hbar \partial_t \Psi | Q | \Psi \rangle + i\hbar \langle \dot{Q} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | Q | H \Psi \rangle - \langle H \Psi | Q | \Psi \rangle + i\hbar \langle \dot{Q} | \Psi \rangle \\ &= \langle [Q, H] | \Psi \rangle + i\hbar \langle \dot{Q} | \Psi \rangle, \end{aligned}$$

vilket ger (Heisenbergs ekvation?)

$$\frac{d\langle Q \rangle}{dt} = \langle \dot{Q} \rangle + \frac{i}{\hbar} \langle [H, Q] \rangle.$$

Vi noterar att observabler motsvarande tidsberoende operatorer som kommuterar med Hamiltonoperatoren är bevarade.

Osäkerhetsrelation för tid Detta är sånt som får det att vrida sig i magen på mig.
Osäkerhetsrelationen ger

$$\Delta H \Delta Q \geq \frac{1}{2} |\langle [H, Q] \rangle|.$$

Om Q är tidsberoende, ger Heisenbergs ekvation

$$\Delta H \Delta Q \geq \frac{\hbar}{2} \left| \frac{d\langle Q \rangle}{dt} \right|.$$

Låt oss nu definiera tiden Δt det tar för $\langle Q \rangle$ att ändra sig med ΔQ genom

$$\Delta Q = \left| \frac{d\langle Q \rangle}{dt} \right| \Delta t.$$

Detta ger

$$\Delta H \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}.$$

Basvektorer för separabla lösningarn Om man har ett separabelt problem, kan den allmänna lösningen skrivas med Diracnotation som

$$|\Psi_{n_1 \dots n_d}\rangle = \bigotimes_{i=1}^d |\Psi_{i, n_i}\rangle,$$

där \otimes är tensorprodukten. Denna kommer oftast inte skrivas ut.

5 Kvantmekanik i tre dimensioner

Separabla problem Betrakta ett problem med en Hamiltonoperator som kan skrivas som $H = \sum H_i$, där varje H_i endast verkar på x_i -koordinaten. Då kan Schrödingerekvationen skrivas som

$$\sum H_i \Psi = i\hbar \partial_t \Psi.$$

Vid att ansätta

$$\Psi(\mathbf{x}) = \prod \Psi_i(x_i)$$

kan Schrödingerekvationen separeras till d problem

$$H_i \Psi_i = i\hbar \partial_t \Psi_i.$$

Den totala lösningen fås vid att multiplicera alla lösningar, och den totala energin fås vid att summera upp energin för varje tillstånd. Om varje lösning har energin E_{i, n_i} , är den totala energin $E_{n_1 \dots n_d} = \sum E_{i, n_i}$.

Sfäriskt symmetriska problem Betrakta ett enpartikelproblem med en sfäriskt symmetrisk potential, kan den tidsberoende Schrödingerekvationen

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

separeras. Separera ut r -beroendet i funktionen R och vinkelberoendet i funktionen Y . De två sidorna är då lika med konstanten som vi döper $l(l+1)$. Detta ger följande ekvationer:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2mr^2}{\hbar^2} (V(r) - E) R &= l(l+1) R, \\ - \left(\frac{1}{\sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} \right) &= l(l+1) Y. \end{aligned}$$

Vi kan även separera vinkelberoendet, och de två sidorna blir lika med en konstant m^2 . Detta ger två ekvationer:

$$\begin{aligned} \sin(\theta) \frac{d}{d\theta} \left(\sin(\theta) \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + l(l+1) \sin^2(\theta) \Theta &= m^2 \Theta, \\ - \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} &= m^2 \Phi. \end{aligned}$$

Första ekvationen har lösning

$$\Phi = e^{im\phi}.$$

Denna lösningen måste vara 2π -periodisk, vilket implicerar att m är ett heltal. Lösningarna är ortogonala under inreprodukten

$$\langle f | g \rangle = \int_0^{2\pi} d\phi f^* g.$$

När vi nu känner m , skriver vi om θ -ekvationen som

$$-\frac{1}{\sin(\theta)} \left(\frac{d}{d\theta} \left(\sin(\theta) \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin \theta} \Theta \right) = l(l+1) \Theta.$$

Efter lite mer algebra fås lösningen

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}},$$

där $x = \cos \theta$ och P_l är Legendrepolynomen av grad l . Legendrepolynomens gradtal ger att $|m| \leq l$. Lösningarna är ortogonala under inreprodukten

$$\langle f | g \rangle = \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) f^* g.$$

Produkten av dessa två blir klotytefunktionerna Y_l^m .

Kvar står den radiella ekvationen

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

som vi kan skriva om till

$$\begin{aligned} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) - \frac{2m}{\hbar^2} (V(r) - E) R &= \frac{l(l+1)}{r^2} R, \\ - \frac{1}{r^2} \left(\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2mr^2}{\hbar^2} \left(V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m} \right) R \right) &= \frac{2mE}{\hbar^2} R. \end{aligned}$$

Detta är ett Sturm-Liouville-problem, och vi vet därmed att det finns oändligt många lösningar för positiva energier. Lösningarna är ortogonala under inreprodukten

$$\langle f|g\rangle = \int_0^\infty dr r^2 f^* g.$$

Den totala inreprodukten av lösningarna är nu

$$\begin{aligned}\langle f|g\rangle &= \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\theta \sin(\theta) \int_0^{2\pi} d\phi f^* g \\ &= \int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi r^2 \sin(\theta) f^* g,\end{aligned}$$

vilket vi förväntade. Normeringsvillkoret är nu $\langle \Psi|\Psi\rangle = 1$.

Vi inför substitutionen $u = Rr$ på den ursprungliga formen av ekvationen, vilket efter lite algebra ger

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

Detta är en endimensionell Schrödingerekvation där vi har lagt till en centrifugalbarriär $\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2}$ till potentialen. Med denna substitutionen kan normeringsvillkoret skrivas som

$$\int_0^\infty dr \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \sin(\theta) |u Y_l^m|^2 = 1.$$

Väteatomen Väteatomen består av en proton och en neutron. Protonen är ungefär 2000 gånger tyngre än elektronen, vilket betyder att atomens masscentrum till god approximation ligger i protonens centrum. Vid att lösa problemet i atomens masscentrum, fås protonen till att vara statisk och elektronen att röra sig i en potential $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$. Den radiella ekvationen blir då

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u}{dr^2} + \left(-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \right) u = Eu.$$

Vi söker först bundna tillstånd, med negativ energi. Inför $E = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, $\rho = kr$ och $\rho_0 = \frac{me^2}{2\pi\epsilon_0 \hbar^2 k}$. Då fås

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

Vi vill lösa detta med en potensserieansats. För stora ρ är de två sista termerna försumbara, och vi får i gränsen $u = Ae^{-\rho}$. För små ρ dominerar sista termen, och vi får gränsen $u = C\rho^{l+1}$. Vi gör därför ansatsen $u = v(\rho)e^{-\rho}$. Insatt i ekvationen ger detta

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

Vi löser detta med potensserieansatsen

$$v = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \rho^{i+l+1}.$$

Vi får rekursionsformeln

$$c_{i+1} = \frac{2(j+l+1) - \rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} c_j.$$

Rekursionen måste terminera, då man annars skulle få en lösning som beter sig som e^ρ för stora ρ . Detta ger villkor för värdena av ρ , alltså k , alltså E . Mer specifikt, låt n vara det största värdet av $j + l + 1$. Detta ger $\rho_0 = 2n$. Ur detta fås

$$k = \frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2n}$$

och slutligen

$$\begin{aligned} E_n &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{me^2}{4\pi\epsilon_0\hbar^2n} \right)^2 \\ &= -\frac{me^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon_0)^2n^2}. \end{aligned}$$

Den karakteristiska längdskalan i lösningen är Bohr-radien a och ges av

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2}.$$

De stationära tillstånden är

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

där L är Laguerrepolyomen.

Vi ser att för ett givet n kan l , vara olika - mer specifikt är $l = 0, 1, \dots, n-1$ och de olika egentillstånden är då degenererade med degenerationsgrad

$$\sum_{l=0}^{n-1} 2l + 1 = n^2.$$

Rörelsemängdsmoment Klassiskt har vi för rörelsemängdsmomentet för en enda partikel att

$$\dot{\mathbf{L}} = \mathbf{r} \times \mathbf{F}.$$

Speciellt, om det inte finns några yttre kraftmoment, är rörelsemängdsmomentet konstant. Vid att beskriva systemet i sfäriska koordinater och uttrycka hastigheten tangentiellt på ytan med konstant r i termer av rörelsemängdsmomentet, kan Hamiltonianen skrivas som

$$H = \frac{1}{2}mv_r^2 + \frac{L^2}{2mr^2} + V.$$

När vi gör övergången till kvantmekanik, får vi följande operator:

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}.$$

För att få dens belopp, kan vi titta på Hamiltonoperatoren i sfäriska koordinater och jämföra termvis för att få en operator. Vi får

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

Det finns även argument för detta som görs med hjälp av kryssprodukten, som jag kanske borde lägga till. På detta sättet kan vi även få

$$L_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}.$$

Det visar sig att

$$L^2 Y_l^m = \hbar^2 l(l+1) Y_l^m, \quad L_z Y_l^m = \hbar m Y_l^m.$$

Eftersom de ingående operatorerna konstruerades från Hermiteska operatorer, är även dessa Hermiteska, och vi får direkt att klotytefunktionerna är ortogonala med inreprodukten som gavs ovan.

Mellan de olika komponenterna av rörelsemängdsmomentet finns följande kommutationsrelationer:

$$\begin{aligned}
[L_x, L_y] &= [yp_z - zp_y, zp_x - xp_z] \\
&= [yp_z, zp_x] - [yp_z, xp_z] - [zp_y, zp_x] + [zp_y, xp_z] \\
&= y[p_z, zp_x] + x[zp_y, p_z] \\
&= y(z[p_z, p_x] + [p_z, p_x]z) + x(p_y[z, p_z] + [z, p_z]p_y) \\
&= y([p_z, z])p_x + x([z, p_z])p_y \\
&= y(-i\hbar)p_x + x(i\hbar)p_y \\
&= i\hbar L_z.
\end{aligned}$$

På samma sätt fås

$$\begin{aligned}
[L_z, L_x] &= i\hbar L_y, \\
[L_y, L_z] &= i\hbar L_x, \\
[L^2, \mathbf{L}] &= \mathbf{0}.
\end{aligned}$$

Vi ser att det inte är något speciellt med någon komponent, så vi väljer att konstruera de gemensamme egenfunktionerna till L^2 och L_z .

För att konstruera dessa egenfunktionerna, definierar vi stegoperatorerna

$$L_+ = L_x + iL_y, \quad L_- = L_+^\dagger = L_x - iL_y.$$

Dessa är inte Hermiteska. Kommutationsrelationerna är

$$\begin{aligned}
[L^2, L_\pm] &= 0, \\
[L_z, L_\pm] &= \pm\hbar L_\pm.
\end{aligned}$$

Produkten av de två operatorerna är

$$\begin{aligned}
L_+L_- &= L_x^2 + L_y^2 - i[L_x, L_y] = L^2 - L_z^2 + \hbar L_z, \\
L_-L_+ &= L^2 - L_z^2 - \hbar L_z.
\end{aligned}$$

Egenfunktionerna uppfyller

$$\begin{aligned}
L^2L_+|\Psi\rangle &= L_+L^2|\Psi\rangle = \hbar^2l(l+1)L_+|\Psi\rangle, \\
L_zL_+|\Psi\rangle &= L_+L_z|\Psi\rangle + \hbar L_+|\Psi\rangle = \hbar(m+1)L_+|\Psi\rangle, \\
L^2L_-|\Psi\rangle &= L_-L^2|\Psi\rangle = \hbar^2l(l+1)L_-|\Psi\rangle, \\
L_zL_-|\Psi\rangle &= L_-L_z|\Psi\rangle - \hbar L_-|\Psi\rangle = \hbar(m-1)L_-|\Psi\rangle.
\end{aligned}$$

Vi ser alltså att stegoperatorerna skapar nya egentillstånd med olika väntevärden för L_z . Däremot vet vi att väntevärdena av L^2 och L_z^2 är strikt positiva, och $L^2 \leq L_z^2$, så följden måste terminera någon gång. Med andra ord finns det två tillstånd så att

$$L_+|m_{\max}\rangle = 0, \quad L_-|m_{\min}\rangle = 0.$$

Vi får vidare

$$\begin{aligned}
L^2|m_{\max}\rangle &= (L_-L_+ + L_z^2 + \hbar L_z)|m_{\max}\rangle \\
&= (0 + m^2\hbar^2 + \hbar^2m_{\max})|m_{\max}\rangle,
\end{aligned}$$

vilket implicerar

$$l(l+1) = m^2\hbar^2 + \hbar^2m_{\max},$$

med lösning

$$m_{\max} = l.$$

På samma sätt fås

$$m_{\min} = -l.$$

Vi noterar nu att det finns $2l$ steg mellan det maximala och minimala värdet. Eftersom antal steg även måste vara ett heltal, så kan l vara alla multipler av $\frac{1}{2}$.

För att få normering, betraktar vi

$$L_{\pm}|m\rangle = A_{\pm}|m \pm 1\rangle.$$

Dens inreprodukt med sig själv är

$$\langle L_- L_+ | m \rangle = |A_+|^2 \langle m | m \rangle$$

å ena sidan och

$$\langle L^2 - L_z^2 - \hbar L_z | m \rangle = \hbar^2(l(l+1) - m^2 - m) \langle m | m \rangle,$$

vilket ger

$$A_+ = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)}\hbar$$

och på samma sätt

$$A_- = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)}\hbar.$$

Osäkerhetsrelationen ger

$$\Delta L_x \Delta L_y \geq \frac{1}{2} |\langle [L_x, L_y] \rangle| = \frac{1}{2} \hbar |\langle L_z \rangle| = \frac{1}{2} |m| \hbar^2.$$

Alltså är inte tillstånden vi har hittat egenfunktioner till L_x eller L_y om inte $m = 0$.

Partiklar med spinn i magnetfält En laddning q med den givna spinnen får det magnetiska momentet $\mu = \gamma \mathbf{S}$, där $\gamma = \frac{gq}{2m}$ och g är en gyroskopisk faktor. För elektroner är den ungefär 2 och för protoner är den ungefär 5.

Välj nu koordinatsystem så att \mathbf{B} pekar i z -riktningen. Hamiltonianen ges då av

$$H = -\mu \cdot \mathbf{B} = -\frac{gqB}{2m} S_z = \omega_0 S_z = \frac{1}{2} \hbar \omega_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}.$$

Dens egenvärden är $E_m \hbar \omega_0$.

Schrödingerekvationen för en partikel i ett magnetfält Den tidsberoende Schrödingerekvationen för en partikel i ett magnetfält blir

$$i\hbar \frac{d\chi}{dt} = H\chi.$$

En allmän spinor för en $s = \frac{1}{2}$ -partikel ges då av

$$\chi = a\chi_+ e^{-i\frac{E_+ t}{\hbar}} + b\chi_- e^{-i\frac{E_- t}{\hbar}}.$$

Normeringsvillkoret för såna tillstånd uppmanar oss att skriva $a = \cos \frac{\theta}{2}$ och $b = \sin \frac{\theta}{2}$. Vi får med detta

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle &= \frac{1}{2} \hbar \sin \theta \cos \omega_0 t, \\ \langle S_y \rangle &= \frac{1}{2} \hbar \sin \theta \sin \omega_0 t, \\ \langle S_z \rangle &= \frac{1}{2} \hbar \cos \theta. \end{aligned}$$

Alltså precesserar spinnet kring z -axeln med frekvens ω_0 i ett plan som ges av initialtillståndet.

6 Identiska partiklar

Kvanttillstånd för särskiljbara partiklar Om vi har två särskiljbara partiklar, kan tillståndet skrivas som en produkt, dvs. $|\Psi\rangle = |a\rangle |b\rangle$.

Tillstånd för identiska partiklar För identiska partiklar finns det inte exakta banor som det gör i klassisk fysik. Därför går det inte att avgöra vilken partikel som är vilken om de inte är separerade. Därmed kan man inte använda produkttillstånd. Det behövs därför tillstånd som respekterar byte av partiklar.

Utbytesoperatoren Vi definierar utbytesoperatoren

$$P\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = P\Psi_{12} = \Psi_{21}.$$

För lika tillstånd kräver vi $P\Psi_{12} = c\Psi_{12}$. Vid att använda utbytesoperatoren två gånger fås kravet $|c| = 1$, med lösningar $c = \pm 1$. Första fallet motsvarar symmetri under utbyte, och andra fallet motsvarar antisymmetri.

Tillstånd för identiska partiklar med produkttillstånd Det visar sig att vi kan konstruera tillåtna tillstånd för identiska partiklar med produkttillstånd ändå. Vafan. Det gör vi så här:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|a\rangle |b\rangle \pm |b\rangle |a\rangle).$$

Symmetriseringspostulatet Identiska partiklar med heltaliga spinn har symmetriska tillstånd under utbyte. Såna kallas för bosoner.

Identiska partiklar med halvtaliga spinn har antisymmetriska tillstånd under utbyte. Såna kallas för fermioner.

Utbyteskrafter För särskiljbara partiklar kan vi betrakta väntevärdet

$$\begin{aligned}\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle &= \langle a | \langle b | (x_1^2 + x_2^2 - 2x_1x_2) | a \rangle | b \rangle \\ &= \langle a | x_1^2 | a \rangle + \langle b | x_2^2 | b \rangle - 2 \langle a | x_1 | a \rangle \langle b | x_2 | b \rangle \\ &= \langle a | x^2 | a \rangle + \langle b | x^2 | b \rangle - 2 \langle a | x | a \rangle \langle b | x | b \rangle.\end{aligned}$$

För identiska partiklar fås

$$\begin{aligned}\langle (x_1 - x_2)^2 \rangle &= \frac{1}{2}(\langle a | \langle b | \pm \langle b | \langle a | (x_1^2 + x_2^2 - 2x_1x_2) (|a\rangle |b\rangle \pm |b\rangle |a\rangle) \\ &= \langle a | x^2 | a \rangle + \langle b | x^2 | b \rangle - 2 \langle a | x | a \rangle \langle b | x | b \rangle \pm \langle a | \langle b | (x_1^2 + x_2^2 - 2x_1x_2) | b \rangle | a \rangle \\ &= \langle a | x^2 | a \rangle + \langle b | x^2 | b \rangle - 2 \langle a | x | a \rangle \langle b | x | b \rangle \mp 2 \langle a | \langle b | x_1x_2 | b \rangle | a \rangle \\ &= \langle a | x^2 | a \rangle + \langle b | x^2 | b \rangle - 2 \langle a | x | a \rangle \langle b | x | b \rangle \mp 2 \langle a | x_1 | b \rangle \langle b | x_2 | a \rangle \\ &= \langle a | x^2 | a \rangle + \langle b | x^2 | b \rangle - 2 \langle a | x | a \rangle \langle b | x | b \rangle \mp 2 |\langle a | x | b \rangle|^2.\end{aligned}$$

Vi har utnyttjat det faktum att medelkvadrataavståndet är en observabel för att förenkla lite.

7 Störningsteori

Störningsräkningarnas principer Vi vill lösa problemet $H\Psi_n = E_n\Psi_n$. Detta görs på följande sätt:

- Antag att vi har ett löst problem $H^0\Psi_n^0 = E_n^0\Psi_n^0$.
- Inför den störda hamiltonianen $H = H^0 + V$, vars egenfunktioner vi vill hitta.
- Inför styrkeparametern λ genom $H = H^0 + \lambda V$.
- Sök en potensserielösning $\Psi = \Psi_n^0 + \lambda\Psi_n^1 + \lambda^2\Psi_n^2 + \dots$. Denna har energi $E_n = E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots$. De olika termerna är koorektioner av olik ordning, och superskriptet indikerar vad ordningen är för varje term.

Störningarna av olik ordning fås vid att identifiera termer från Schrödingerekvationen

$$(H^0 + \lambda V)(\Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 + \dots) = (E_n^0 + \lambda E_n^1 + \lambda^2 E_n^2 + \dots)(\Psi_n^0 + \lambda \Psi_n^1 + \lambda^2 \Psi_n^2 + \dots).$$

Till exempel ges första ordningens störning av

$$H^0 \Psi_n^1 + V \Psi_n^0 = E_n^0 \Psi_n^1 + E_n^1 \Psi_n^0$$

Inreprodukten med Ψ_n^0 på båda sidor ger

$$\langle \Psi_n^0 | H^0 | \Psi_n^1 \rangle + \langle \Psi_n^0 | V | \Psi_n^0 \rangle = E_n^0 \langle \Psi_n^0 | \Psi_n^1 \rangle + E_n^1 \langle \Psi_n^0 | \Psi_n^0 \rangle.$$

Eftersom hamiltonoperatoren är Hermitesk, kommer första term på båda sidor vara lika, vilket ger

$$E_n^1 = \langle \Psi_n^0 | V | \Psi_n^0 \rangle.$$

Vi kan även visa att

$$\Psi_n^1 = \sum_{m \neq n} \frac{\langle \Psi_m^0 | V | \Psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_m^0} \Psi_m^0,$$

som ökar i amplitud med V . Det gäller även att

$$E_n^2 = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle \Psi_m^0 | V | \Psi_n^0 \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0},$$

som ökar i styrka med V^2 . Observera att nämnaren i dessa uttryck gör det helt klart att denna sortens räkning endast gäller för icke-degenererade energier.

Degenererade energier För att få en indikation på hur det går till, betrakta ett tvåfalt degenererad egentillstånd med två egentillstånd Ψ_a^0 och Ψ_b^0 . Dessa kan väljas ortogonala. För att få störningen av första ordningen, gör vi ansatsen $\Psi = \alpha \Psi_a^0 + \beta \Psi_b^0 + \Psi^1$. Schrödingerekvationen ger enligt samma argument som ovan att

$$H^0 \Psi^1 + V(\alpha \Psi_a^0 + \beta \Psi_b^0) = E^0 \Psi^1 + E^1(\alpha \Psi_a^0 + \beta \Psi_b^0).$$

Inreprodukten med Ψ_a^0 ger igen

$$\langle \Psi_a^0 | H^0 | \Psi^1 \rangle + \alpha \langle \Psi_a^0 | V | \Psi_a^0 \rangle + \beta \langle \Psi_a^0 | V | \Psi_b^0 \rangle = E_n^0 \langle \Psi_a^0 | \Psi^1 \rangle + E^0(\alpha \langle \Psi_a^0 | \Psi_a^0 \rangle + \beta \langle \Psi_a^0 | \Psi_b^0 \rangle),$$

där första termen på varje sida igen är lika. Vid att definiera $W_{ab} = \langle \Psi_a^0 | V | \Psi_b^0 \rangle$ och göra motsvarande fast för Ψ_b^0 fås ekvationssystemet

$$\alpha W_{aa} + \beta W_{ab} = E^1 \alpha, \quad \alpha W_{ba} + \beta W_{bb} = E^1 \beta,$$

som är en egenvärdesekvation i energin. Vid att välja basen på ett sånt sätt att $W_{ab} = W_{ba} = 0$ kan de möjliga egenvärdena läsas av direkt.

Störningar i väte Vi vill introducera störningar i väteatomens energier för att se vad som händer med energierna. Vid att jämföra detta med experiment kan man testa kvantmekanikens giltighet.

Störning med elektriskt fält Vi lägger först på ett elektriskt fält i z -riktning, med en potential på formen $V = e\mathcal{E}z_p - e\mathcal{E}z_e$ till totala systemet. Vi betraktar väteatomen i masscentrumssystemet, och detta kan då skrivas om i masscentrumssystemet som $V = e\mathcal{E}z$. Alternativt kan vi införa dipolmomentet $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}_e + e\mathbf{r}_p = -e\mathbf{r}$, och skriva $V = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}$. Första ordningens energikorrektion till grundtillståndet blir

$$E_{100}^1 = \langle 100 | e\mathcal{E}z | 100 \rangle = 0,$$

då grundtillståndet är sfäriskt symmetriskt.

Andra ordningens korrektion blir

$$E_{100}^2 = e^2 \mathcal{E}^2 \sum_{nlm \neq 100} \frac{|\langle nlm | z | 100 \rangle|^2}{E_1^0 - E_n^0} = -\frac{9}{4} 4\pi\epsilon_0 a^3 \mathcal{E}^2.$$

Att göra denna beräkningen analytiskt kan göras, men vi vill i stället göra en uppskattning vid att låta alla E_n^0 vara E_2^0 för $n > 2$. Vi kan då ta ut energifaktorn från summationen ovan och få

$$E_{100}^2 = \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{E_1^0 - E_2^0} \sum_{nlm \neq 100} |\langle nlm|z|100 \rangle|^2.$$

Enligt argumentet från första ordningen kan vi utvidga summan till

$$E_{100}^2 = \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{E_1^0 - E_2^0} \sum |\langle nlm|z|100 \rangle|^2 = \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{E_1^0 - E_2^0} \sum \langle 100|z|nlm \rangle \langle nlm|z|100 \rangle.$$

Detta kan förenklas med hjälp av identitetsoperatoren till

$$E_{100}^2 = \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{E_1^0 - E_2^0} \langle 100|z^2|100 \rangle = -\frac{8}{3} 4\pi\epsilon_0 a^3 \mathcal{E}^2.$$

De andra energitillstånden är degenererade med degenerationsgrad $2n^2$. Vi vill nu välja en god bas så att störningsmatrisen blir diagonal. Då blir diagonalelementen i störningsmatrisen korrektonerna av första ordning. Vi kan utnyttja att om A är Hermitesk med icke-degenererade egenvärden och störningen V kommuterar med både A och H^0 , är V diagonal i egenbasen till A .

Relativistisk korrektion Den relativistiska kinetiska energin ges av

$$\sqrt{p^2 c^2 + (mc^2)^2} - mc^2,$$

med en första korrektionsterm

$$V = -\frac{p^4}{8m^3 c^2}.$$

Denna kommuterar med den klassiska hamiltonoperatoren, och vi kan därför använda icke-degenererad störningsräkning. Man kan visa att

$$E_n^1 = -\frac{(E_n^0)^2}{2mc^2} \left(\frac{4n}{l + \frac{1}{2}} - 3 \right),$$

och

$$\frac{E_n^1}{E_n^0} \propto E_n^1 \propto \alpha^2,$$

där vi har infört finstrukturkonstanten

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c}.$$

Spinn-bankoppling Vi betraktar nu väteatomen i elektronens vilosystem. Då snurrar protonen kring elektronen, vilket ger upphov till en ström, som igen skapar ett magnetfält

$$\mathbf{B} = \mu_0 \frac{I}{2r} \mathbf{e}_z = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 mc^2 r^3} \mathbf{L}.$$

Detta ger då en energikorrektion

$$V = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m^2 c^2 r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}.$$

Störningarna som beräknades från detta var fel med en faktor 2. Detta kom av att beräkningarna inte tog med i betraktningen att elektronens vilosystem inte är ett inertialsystem. Det faktiska energibidraget skall vara

$$V = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 m^2 c^2 r^3} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}.$$

Vi får

$$\begin{aligned} E_n^1 &= \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{1}{m^2 c^2} \frac{1}{2} \langle J^2 - L^2 - S^2 \rangle \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle \\ &= \frac{(E_n^0)^2}{mc^2} \frac{n(j(j+1) - l(l+1) - \frac{3}{4})}{l(l + \frac{1}{2})(l+1)}, \end{aligned}$$

där vi har använt att alla ingående operatorer opererar på olika koordinater, varför vi kan splitta upp väntevärdena på detta sättet.

Hyperfinstruktur Koppling mellan elektronens och protonens magnetiska moment ger en korrektionsterm

$$E_{100}^1 = \frac{\mu_0 g_p e^2}{3m_e m_p} \langle \mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_e \rangle \left| \Psi_{100} \right|_{\mathbf{r}=0}^2.$$

Detta ger en energisplittring lika med energiskillnaden mellan en spinntriplett och en spinnsinglett.

Zeeman-effekt Zeeman-effekten är energiskift hos elektroner i ett homogent magnetiskt fält. Störningstermen är

$$V = -(\mu_l + \mu_s) \cdot \mathbf{B} = \frac{e}{2m} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = \frac{e}{2m} \mathbf{B} \cdot (\mathbf{J} + \mathbf{S}).$$

Svaga fält Här görs endast korrektion av finstrukturenergier. Eftersom S_z är osäker i den kopplade basen, fås dock en icke-diagonal störningsmatris. Tidsmedelvärdet av \mathbf{S} kan dock användas. Man får

$$E^1 = \frac{e}{2m} B \left(1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right) m_j \hbar.$$

Starka fält För starka fält är Zeeman-effekten dominant, och man kan göra räkningen i produktbasen. Man får

$$E^1 = \mu_B B (m_l + 2m_s).$$

Mellanstarka fält I detta fallet finns helt enkelt ingen bra bas. Det är dock inte mycket nytt som händer här.

8 Statistisk mekanik

Klassisk statistisk mekanik I den klassiska statistiska mekaniken är vi intresserade av att ange tillståndet till ett system med N partiklar. Med tillstånd avses punkter i fasrummet på formen $x = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$. Vi vill veta observablernas medelvärden

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A(x(t)).$$

Att beräkna sådana tidsmedelvärden är opratiskt, då det skulle innebära att lösa för systemets fullständiga bana i fasrummet. Därför medlar vi i stället över ensembler, som är identiska kopior av systemet.

Statistiska mekanikens grundpostulat För våra behov kommer vi postulera att två tillstånd med samma energi antas med samma sannolikhet

Mikrokanonisk ensemble Det mikrokanoniska ensembler motsvarar ett slutet system där energien är lik för alla tillstånd.

Antalet tillstånd är proportionellt mot volymen i fasrummet

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{E < H < E + \delta E} d^{3N} \mathbf{r} d^{3N} \mathbf{p}.$$

Då fås ensemblermedelvärdet vid en given energi som

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\Omega N!} \int_{E < H < E + \delta E} d^{3N} \mathbf{r} d^{3N} \mathbf{p} A = \frac{1}{\Omega N!} \int_{E < H < E + \delta E} dx A.$$

Entropi Boltzmann definierade den termodynamiska entropin som

$$S = k \ln \Omega.$$

Denna definitionen kopplar ihop mikroskopiska tendenser i systemet med dets makroskopiska beteende genom termodynamik.

Kanoniska ensemblem I det kanoniska ensemblet betraktar vi ett system som omges av ett energireservoir. Om reservoiren har energi E_2 och systemet energi E_1 , är kombinationen av dessa ett mikrokanoniskt ensemble. Kombinatoriska argument ger

$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E_2),$$

då Ω är ett mått på antal tillstånd. Om systemet har total energi E , kan detta skrivas som

$$\Omega(E_1, E_2) = \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1).$$

Tillståndet med störst sannolikhet motsvarar maximalt $\Omega(E_1, E_2)$ (ett argument kanske behövs här), vilket fås vid entropins maximum. Vi får

$$S = k(\ln \Omega_1(E_1) + \ln \Omega_2(E - E_1)) = S_1 + S_2.$$

Maximum fås vid $\partial_{E_1} S = 0$. Vi får

$$\partial_{E_1} S = \partial_{E_1} S_1 + \partial_{E_1} S_2 = \partial_{E_1} S_1 - \partial_{E_2} S_2.$$

Vi inför temperaturen genom

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S_i}{\partial E_i} \right)_{N,V},$$

enligt vad vi vet från termodynamiken, och får att sannolikheten maximeras då $T_1 = T_2$.

Maximumet motsvarande detta kriteriet är mycket skarpt, så makroskopiska system har sällant avvikelser från detta. För att inse detta, skriv

$$\Omega = e^{\frac{S}{k}}.$$

Exponenten beror bara av E_1 , så vi Taylorutvecklar den kring jämviktsenergin E_1^* för att få

$$\Omega = e^{\frac{1}{k} \left(S(E_1^*) + \frac{1}{2} (E_1 - E_1^*)^2 \partial_{E_1}^2 S \right)}.$$

Eftersom vi har ett maximum för sannolikheten, måste andraderivatatan i exponenten vara negativ. Vidare, eftersom både energin och entropin är extensiva, kan den uppskattas som

$$\partial_{E_1}^2 S \propto N^2 \frac{N}{N^2} = N,$$

vilket indikerar det givna beteendet.

Sannolikhetsfördelning i kanoniska ensemblet Vi har att sannolikheten för att systemet är i ett visst tillstånd ges av

$$p(E_1) dE_1 = \frac{1}{\int dE_1 \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1)} \Omega_1(E_1)\Omega_2(E - E_1) dE_1.$$

Andra faktorn kan skrivas som

$$\Omega_2(E - E_1) = e^{\frac{1}{k} S_2(E - E_1)}.$$

Om vi antar att reservoiren är mycket större än systemet, fås

$$S_2(E - E_1) \approx S_2(E) - E_1 \partial_E S_2 = S_2(E) - \frac{E_1}{T_2}.$$

Detta kan kombineras med jämviktskriteriet för att ge

$$\begin{aligned} p(E_1) dE_1 &= \frac{1}{\int dE_1 \Omega_1(E_1) e^{\frac{1}{k} (S_2(E) - \frac{E_1}{T_1})}} \Omega_1(E_1) e^{\frac{1}{k} (S_2(E) - \frac{E_1}{T_1})} dE_1 \\ &= \frac{1}{\int dE_1 \Omega_1(E_1) e^{-\frac{E_1}{kT_1}}} \Omega_1(E_1) e^{-\frac{E_1}{kT_1}} dE_1, \end{aligned}$$

och vid att byta beteckning till systemets egna storheter

$$p(E) dE = \frac{1}{\int dE \Omega_1(E) e^{-\frac{E}{kT}}} \Omega_1(E) e^{-\frac{E}{kT}} dE.$$

Vid att införa partitionsfunktionen

$$Z = \int dE \Omega_1(E) e^{-\frac{E}{kT}}$$

fås

$$p(E) dE = \frac{1}{Z} \Omega_1(E) e^{-\frac{E}{kT}} dE.$$

Vid jämvikt ges fria energin av $F = \langle E \rangle - TS(\langle E \rangle)$. Då ges partitionsfunktionen av

$$Z = \int dE \Omega_1(E) e^{-\beta E} = Z = \int dE e^{\frac{S}{k}} \Omega_1(E) e^{-\beta E}.$$

Eftersom volymen i fasrummet har en skarp topp vid $\langle E \rangle$ fås

$$Z = e^{-\beta(\langle E \rangle - TS(\langle E \rangle))} = e^{-\beta F},$$

där vi har infört $\beta = \frac{1}{kT}$.

Nu kan vi skriva energins väntevärde som

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{1}{Z} \int dE E \Omega_1(E) e^{-\beta E} \\ &= \frac{1}{Z} \int dx \int dE E \delta(H - E) e^{-\beta E} \\ &= \frac{1}{Z} \int dx H e^{-\beta H}, \end{aligned}$$

alltså en summation över alla tillstånd. Detta kommer vara sättet vi gör det på sedan.

Storkanonisk ensemble Detta motsvarar system som kan utväxla både energi och materia med reservoiren. Vi får jämvikt vid $T_1 = T_2$ och $\mu_1 = \mu_2$, där

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{E,V}.$$

Sannolikhetsfördelningen ges av

$$p_G(E, N) = \frac{1}{Z_G} \Omega(E, N) e^{-\beta(E - \mu N)},$$

där vi har infört den storkanoniska partitionsfunktionen

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta \mu N} Z(T, N),$$

där $Z(T, N)$ är den kanoniska partitionsfunktionen.

Kvantmekanisk statistisk mekanik I kvantmekanisk statistisk mekanik kommer integralerna över fasrummet att ersättas med summationer över kvantiserade tillstånd.

Ockupationsrepresentation För att förstå hur partiklarna fördelas i kvanttillstånd, kan man använda ockupationsrepresentation. Då skriver man ned en serie siffror som anger hur många partiklar som ockuperar varje tillstånd.

Kvantmekaniska fria partiklar För att titta på dessa vill vi göra betraktningen i det storkanoniska ensemblet. Detta gör vi för att kombinationen av summation över antal partiklar och integration över tillstånd kan övergå i en summa över alla ockupationstal, som täcker kombinationen av dessa summationer. Vi får

$$Z_G = \sum_{n_1} \dots e^{-\beta \sum_k (E_k - \mu) n_k} = \prod_k \sum_{n_k} e^{-\beta (E_k - \mu) n_k} = \prod_k Z_k = e^{-\beta F}.$$