

TFYA35 Molekylfysik
Föreläsning 2

Thomas Ederth
Linköpings universitet
IFM

2-1 Hur hittar man ψ för ett system?

\Rightarrow Lös Schrödingerekvationen (SE) $\hat{H}\psi = E\psi!$

Algebra	Kvantmekanik (allmänt)	Schrödingerekvationen
$A\bar{v} = \lambda\bar{v}$	$\hat{\Omega}\psi = \omega\psi$	$\hat{H}\psi = E\psi$
(\bar{v} egenvektor)	(ψ egenfunktion)	

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Partikel i 1D} \\ \text{Massan } m \end{array} \right\} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi + V(x)\psi = E\psi \quad (\text{SE})$$

2-2 Varifrån kommer Schrödingerekvationen?

Schrödingerekvationen kan härledas genom att kombinera vågekvationen (klassisk fysik; slå upp *wave equation* i kursboken från fysikkursen) med de Broglies relation (vilket ger kopplingen till materievågor).

Se separat blad för detaljerna!

2-3 Normering av vågfunktioner

Om ψ är en lösning till SE, så är även $N\psi$ en lösning (N reell).

Välj N så att proportionaliteten i Borns tolkning blir en *likhet*, så att sannolikheten att hitta en partikel i $[x, x + dx]$ är *lika med* (och inte bara proportionell mot) $|\psi|^2 dx$

Sannolikheten (slh) att hitta partikeln *någonstans* är 1 \Rightarrow

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} |N\psi|^2 dx = N^2 \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx$$
$$\Rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{\int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 dx}}$$

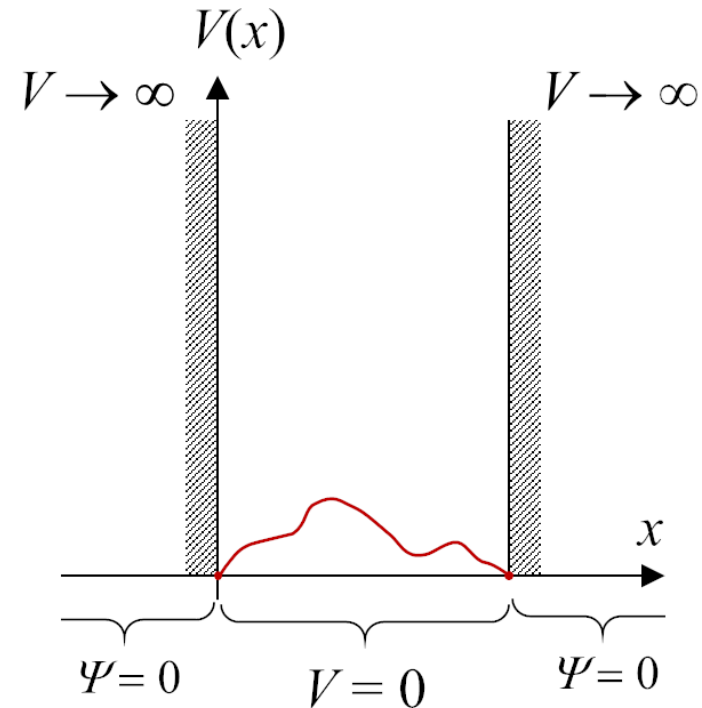
N är en *normeringskonstant*

2-4 Borns tolkning ger begränsningar för ψ (Alt: Upphov till kvantisering)

$\psi < \infty$ annars är ψ ej normerbar.

ψ måste vara envärd, d.v.s. för givet x finns bara *ett* värde på $\psi(x)$.

ψ 2 ggr kontinuerligt deriverbar för
att vara en lösning till SE
 $\Rightarrow \psi$ och ψ' kontinuerliga.



2-5 Operatorer

Postulat:

Till varje *observabel* (mätbar storhet) är associerat en operator, vars egenvärden ger den sökta storheten efter operation på ψ

Operatorn för en storhet fås ur det klassiska uttrycket för storheten, men där variablerna för läge och rörelsemängd ersätts med \hat{x} respektive \hat{p} .

Exempel:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{p}_x\psi = p_x\psi$$

Cirkumflex ($\hat{\quad}$) markerar att det är en operator!

Storhet	Operator
x, \bar{r}	x, \bar{r}
p_x	$-i\hbar\frac{d}{dx}$
$T = \frac{p^2}{2m}$	$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$
$V(x)$	$V(x)$

Hermitiska operatorer (OBS! Överkurs!)

Alla observabler har *Hermitiska operatorer*, och för sådana operatorer $\hat{\Omega}$ gäller att

$$\int \psi_1^* \hat{\Omega} \psi_2 dx = \left[\int \psi_2^* \hat{\Omega} \psi_1 dx \right]^*$$

Hermitiska operatorer har...

- Reella egenvärden (bra, vi vill att dessa skall motsvara fysikaliska storheter!)
- Ortogonala egenfunktioner, d.v.s.

$$\int \psi_i^* \psi_j dx = \begin{cases} = 0, & i \neq j \\ \neq 0, & i = j \end{cases}$$

Om ψ_i även är normerade, d.v.s. $\int \psi_i^* \psi_j dx = 1 \Rightarrow \psi_i$ är *ortonormerade*.
(Jfr skalärprodukt!)

Alla egenfunktioner till en given operator (t.ex. lösningarna till SE) är alltså ortogonala!

Egenfunktioner till observabler genererar alltid en *fullständig* uppsättning egenfunktioner. Detta betyder att varje matematisk funktion kan uttryckas som en linjärkombination av egenfunktionerna, detta är en mycket användbar egenskap, som vi återkommer till senare i kursen när vi behandlar molekyler!

2-6 Mätning och väntevärden

Vid mätning av en observabel som svarar mot operatorn $\hat{\Omega}$, kommer alla möjliga utfall ω att vara egenvärden till $\hat{\Omega}$:

$$\hat{\Omega}\psi = \omega\psi$$

Vid upprepade mätningar av en observabel ω (på identiska system), ges medelvärdet (väntevärdet) av:

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{\Omega} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau}$$

OBS! Integralen i nämnaren

$$\int \psi^* \psi d\tau = 1 \text{ om } \psi \text{ normerad}$$

$d\tau$ indikerar integration över 'hela rymden'

2-7 Linjärkombinationer av tillstånd – superposition

Om egenfunktionerna ψ_i beskriver möjliga tillstånd, och är egenfunktioner till operatorn $\hat{\Omega}$, d.v.s.:

$$\hat{\Omega}\psi_i = \omega_i\psi_i$$

så är också linjärkombinationer (*superposition*) av ψ_i ,

$$\Psi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + c_3\psi_3 + \dots$$

möjliga tillstånd (ψ_i är *basvektorer* för Ψ). Vid en mätning av en storhet hos Ψ kommer...

1. Egenvärdet för *ett* av tillstånden ψ_i att erhållas.
2. Sannolikheten att erhålla tillståndet i vid en mätning att vara proportionellt mot $|c_i|^2$.
3. Medelvärdet av ett stort antal mätningar att ges av väntevärdet av variabelns operator $\langle \Omega \rangle$:

$$\langle \Omega \rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau$$

Vid en mätning av storheten Ω i systemet Ψ erhålls ett av alla möjliga egenvärden ω_i , och vågfunktionen Ψ *kollapsar* till motsvarande tillstånd ψ_i .