

Løsninger, 74 310 Kvantemekanikk 1, 1. juni 1999

1a) Den tidsavhengige Schrödingerligningen for partikkelen:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \Psi(\vec{r}, t).$$

En stasjonær tilstand i kvantemekanikken (og andre steder) er tidsuavhengig. Det betyr for bølgefunksjonen $\Psi(\vec{r}, t)$ at den ikke kan ha annen tidsavhengighet enn eventuelt en tidsavhengig fasefaktor, idet to bølgefunksjoner som adskiller seg ved en fasefaktor, beskriver samme fysiske tilstand. Bølgefunksjonen for en stasjonær tilstand kan ha følgende form:

$$\Psi(\vec{r}, t) = f(t) \chi(\vec{r}).$$

Når vi setter dette inn i den tidsavhengige Schrödingerligningen, kan den separeres i en ligning for $f(t)$,

$$i\hbar \frac{d}{dt} f(t) = E f(t), \quad \text{med løsning} \quad f(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E t},$$

og en ligning for $\chi(\vec{r})$, som kalles den tidsuavhengige Schrödingerligningen,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \chi(\vec{r}) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \chi(\vec{r}) = E \chi(\vec{r}).$$

Energien E er en egenverdi, og $\chi(\vec{r})$ er en egentilstand, for Hamiltonoperatoren

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Den oppgitte $\Psi(\vec{r}, 0)$ er en superposisjon av to tilstander med forskjellig energi, nemlig tilstandene ψ_{100} og ψ_{210} , gitt i tabellen. De har energi henholdsvis E_1^0 og E_2^0 . Følgelig er

$$\Psi(\vec{r}, t) = e^{-\frac{i}{\hbar} E_1^0 t} (3\pi a_0^3)^{-\frac{1}{2}} e^{-r/a_0} + e^{-\frac{i}{\hbar} E_2^0 t} (48\pi a_0^5)^{-\frac{1}{2}} e^{-r/(2a_0)}.$$

Denne tilstanden er ikke stasjonær, fordi tidsavhengigheten er mer enn en felles tidsavhengig fasefaktor, idet $E_1^0 \neq E_2^0$.

1b) Vi ser, ved sammenligning mellom ligning (1) og de oppgitte energieigenfunksjonene ψ_{100} og ψ_{210} , at

$$\Psi(\vec{r}, 0) = \alpha \psi_{100} + \beta \psi_{210},$$

med $\alpha = \sqrt{1/3}$ og $\beta = \sqrt{2/3}$. En måling av energien (dvs. av Hamiltonfunksjonen H_0) gir, i denne tilstanden, en av to mulige verdier, enten E_1^0 , med sannsynlighet $|\alpha|^2 = 1/3$, eller E_2^0 , med sannsynlighet $|\beta|^2 = 2/3$.

1c) I følge ligning (2) og den oppgitte formelen for tidsuavhengig perturbasjonsteori er første ordens korleksjon til energien lik

$$A\mathcal{E} = \langle \psi_{100} | H' | \psi_{100} \rangle = -e\mathcal{E} \int d^3\vec{r} \psi_{100}^*(\vec{r}) z \psi_{100}(\vec{r}) = 0 .$$

Integralet er null fordi bidragene fra positive og negative verdier av z kansellerer, eller sagt på en annen måte: integranden er antisymmetrisk under variabelbyttet $z \rightarrow z' = -z$. Dette viser at $A = 0$.

I uttrykket for den andre ordens korleksjonen til energien,

$$B\mathcal{E}^2 = \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | H' | n \rangle|^2}{E_n^0 - E_m^0} ,$$

er telleren i brøken enten null eller positiv, mens nevneren $E_n^0 - E_m^0$ alltid er negativ så lenge vi beregner korleksjoner til grunntilstandsenergien. Dette viser at $B \leq 0$.

1d) En måling av en kvantemekanisk observabel gir alltid som resultat en av egenverdiene til den operatoren som representerer denne observabelen. De mulige måleresultatene for \vec{L}^2 er egenverdiene $l(l+1)\hbar^2$, der $l = 0, 1, 2, 3, \dots$. For en gitt verdi av l er egenverdiene til L_z lik $-l\hbar, (-l+1)\hbar, \dots, (l-1)\hbar, l\hbar$.

Det oppgitte uttrykket for \vec{L}^2 viser at den er en operator som bare avhenger av vinklene ϑ og φ og som deriverer en eller to ganger med hensyn på disse vinklene. Når vi skal finne hvordan \vec{L}^2 virker på en gitt bølgefunksjon, er vi derfor bare interessert i vinkelavhengigheten av bølgefunksjonen. Den oppgitte funksjonen $\chi(\vec{r})$ er en superposisjon av de to funksjonene

$$\chi_1(\vec{r}) = e^{-r/a_0} \quad \text{og} \quad \chi_2(\vec{r}) = z e^{-r/a_0} = r e^{-r/a_0} \cos \vartheta .$$

r -avhengigheten er, som sagt, uinteressant her. Siden χ_1 ikke avhenger av vinklene, er den en egenfunksjon for \vec{L}^2 med egenverdi 0, dvs. med $l = 0$. Da må den nødvendigvis også være en egenfunksjon for L_z med egenverdi 0, etter det vi nettopp sa generelt om egenverdiene til \vec{L}^2 og L_z . Tilsvarende er χ_2 en egenfunksjon for \vec{L}^2 med egenverdi $2\hbar^2$, dvs. med $l = 1$, det ser vi på følgende måte:

$$\vec{L}^2 \cos \vartheta = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \cot \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \cos \vartheta = 2\hbar^2 \cos \vartheta .$$

Fordi χ_2 ikke avhenger av vinkelen φ , er den en egenfunksjon for L_z med egenverdi 0. Vi har nemlig at

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

En annen måte å se det samme på, er at χ_2 avhenger av vinklene bare gjennom koordinaten z , og da må $L_z \chi_2 = 0$, fordi L_z uttrykt i kartesiske koordinater inneholder x - og y -derivasjoner, men ingen z -derivasjon,

$$L_z = xp_y - yp_x = \frac{\hbar}{i} \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) .$$

Konklusjon: tilstanden χ har $L_z = 0$, og er en superposisjon av to tilstander med henholdsvis $l = 0$ og $l = 1$.

1e) Rayleigh-Ritz-estimatet for grunntilstandsenergien er

$$E_{RR} = \langle \chi | H | \chi \rangle = \langle \chi | H_0 | \chi \rangle + \langle \chi | H' | \chi \rangle = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2(1+\alpha^2)} - e\mathcal{E} \langle \chi | z | \chi \rangle .$$

Her er

$$\langle \chi | z | \chi \rangle = \int d^3\vec{r} z |\chi(\vec{r})|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3(1+\alpha^2)} \int d^3\vec{r} z \left(1 + \alpha \frac{z}{a_0}\right)^2 e^{-2r/a_0} .$$

I integralet vil leddene med første og tredje potens av z ikke bidra, av symmetrigrunner. Vi får altså at

$$\langle \chi | z | \chi \rangle = \frac{2\alpha}{\pi a_0^4(1+\alpha^2)} \int d^3\vec{r} z^2 e^{-2r/a_0} .$$

Integralet kan beregnes i kulekoordinater når vi setter inn $z = r \cos \vartheta$. En liten snarvei er å erstatte z^2 i integralet med

$$\frac{r^2}{3} = \frac{x^2 + y^2 + z^2}{3} ,$$

det gir korrekt svar fordi x^2 og y^2 gir samme verdi av integralet som z^2 gir. Deretter gir vinkelintegrasjonen bare en faktor 4π , og vi får at

$$\langle \chi | z | \chi \rangle = \frac{2\alpha}{\pi a_0^4(1+\alpha^2)} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty r^2 dr r^2 e^{-2r/a_0} = \frac{2\alpha}{\pi a_0^4(1+\alpha^2)} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{a_0}{2}\right)^5 \int_0^\infty du u^4 e^{-u} ,$$

idet vi innfører en ny integrasjonsvariabel $u = 2r/a_0$. Det siste integralet er oppgitt lik $4! = 24$, og vi får at

$$\langle \chi | z | \chi \rangle = \frac{2a_0\alpha}{1+\alpha^2} .$$

Alt dette tilsammen gir at

$$E_{RR} = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2(1+\alpha^2)} - \frac{2e\mathcal{E}a_0\alpha}{1+\alpha^2} = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} (1-\alpha^2) - 2e\mathcal{E}a_0\alpha + \mathcal{O}(\alpha^3) .$$

Den verdien av α som gir det beste estimatet for grunntilstandsenergien, er simpelthen den som minimaliserer E_{RR} . Vi bruker tipset om at vi kan estimere koeffisienten B for andreordensbidraget til Stark-effekten ved å rekkeutvikle E_{RR} til andre orden i α . Oppgaven blir da å minimalisere andregradspolynomet

$$-\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} (1-\alpha^2) - 2e\mathcal{E}a_0\alpha = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} - \frac{2me^2\mathcal{E}^2a_0^4}{\hbar^2} + \frac{\hbar^2}{2ma_0^2} \left(\alpha - \frac{2me\mathcal{E}a_0^3}{\hbar^2} \right)^2 .$$

Det gjør vi naturligvis ved å velge $\alpha = 2me\mathcal{E}a_0^3/\hbar^2$, og minimumsverdien er

$$E_{RR}^{\text{best}} = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} - \frac{2me^2\mathcal{E}^2a_0^4}{\hbar^2} .$$

Ut av denne formelen leser vi Rayleigh-Ritz-estimatet av koeffisientene A og B ,

$$A_{RR} = 0, \quad B_{RR} = -\frac{2me^2 a_0^4}{\hbar^2}.$$

Alternativt kunne vi minimalisere eksakt med hensyn på α , uten å rekkeutvikle til andre orden i α . Da må vi løse ligningen

$$\frac{dE_{RR}}{d\alpha} = \frac{1}{(1+\alpha^2)^2} \left(\frac{\hbar^2}{ma_0^2} \alpha - 2e\mathcal{E}a_0(1-\alpha^2) \right) = 0$$

med hensyn på α . For $\mathcal{E} = 0$ har den løsningen $\alpha = 0$. For $\mathcal{E} \neq 0$ har den de to løsningene

$$\alpha_{\pm} = -\frac{\hbar^2}{4ma_0^3 e \mathcal{E}} \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{4ma_0^3 e \mathcal{E}} \right)^2 + 1}.$$

Vi ser at $\alpha_- \rightarrow -\infty$ når $\mathcal{E} \rightarrow 0+$, mens $\alpha_+ \rightarrow +\infty$ når $\mathcal{E} \rightarrow 0-$. Derfor er disse to alternativene uaktuelle her (de svarer dessuten til et maksimum og ikke et minimum av E_{RR}). Den interessante løsningen er

$$\alpha_{min} = \frac{\hbar^2}{4ma_0^3 e \mathcal{E}} \left(-1 + \sqrt{1 + \left(\frac{4ma_0^3 e \mathcal{E}}{\hbar^2} \right)^2} \right).$$

Den går mot null når $\mathcal{E} \rightarrow 0$, uavhengig av fortegnet til \mathcal{E} , det ser vi bedre når vi skriver

$$\alpha_{min} = \frac{4ma_0^3 e \mathcal{E}}{\hbar^2} \frac{1}{1 + \sqrt{1 + \left(\frac{4ma_0^3 e \mathcal{E}}{\hbar^2} \right)^2}} = \frac{2ma_0^3 e \mathcal{E}}{\hbar^2} + \mathcal{O}(\mathcal{E}^3).$$

Til andre orden i \mathcal{E} har vi dermed samme resultat som før,

$$E_{RR}^{best} = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} (1 - \alpha_{min}^2) - 2e\mathcal{E}a_0 \alpha_{min} = -\frac{\hbar^2}{2ma_0^2} - \frac{2ma_0^4 e^2 \mathcal{E}^2}{\hbar^2}.$$

1f) For $l = 1$ og $s = 1/2$ kan vi ha $j = l + s = 3/2$ og enten $m_j = -3/2$, $m_j = -1/2$, $m_j = 1/2$ eller $m_j = 3/2$, eller vi kan ha $j = l + s - 1 = |l - s| = 1/2$ og enten $m_j = -1/2$ eller $m_j = 1/2$.

Den fullstendige notasjonen for en tilstandsvektor er $|l, s, m_l, m_s\rangle$, men fordi kvantetallene l og s her alltid har verdiene $l = 1$ og $s = 1/2$, bryr vi oss ikke med å skrive dem. Vi skriver altså $|m_l, m_s\rangle$ istedenfor $|l, s, m_l, m_s\rangle$, og vi har at

$$|\psi\rangle = \sqrt{\frac{2}{3}} \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle - \sqrt{\frac{1}{3}} \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle.$$

Begge de to tilstandene $|1, -1/2\rangle$ og $|0, 1/2\rangle$ er egentilstander for $J_z = L_z + S_z$ med egenverdi $\hbar/2$. Nemlig:

$$J_z \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle = L_z \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle + S_z \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle = \hbar \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle - \frac{1}{2} \hbar \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} \hbar \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle,$$

og

$$J_z \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle = L_z \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle + S_z \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle = 0 + \frac{1}{2} \hbar \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle .$$

Følgelig er $|\psi\rangle$ en egentilstand for J_z med egenverdi $\hbar/2$.

For å regne ut

$$\begin{aligned} \vec{J}^2 |\psi\rangle &= (\vec{L}^2 + \vec{S}^2) |\psi\rangle + (L_+ S_- + L_- S_+ + 2L_z S_z) |\psi\rangle \\ &= \left(2 + \frac{3}{4} \right) \hbar^2 |\psi\rangle + (L_+ S_- + L_- S_+ + 2L_z S_z) |\psi\rangle \end{aligned}$$

trenger vi følgende resultater:

$$\begin{aligned} S_- \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle &= 0 , \\ L_+ S_- \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle &= 0 , \\ S_+ \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \hbar \left| 1, \frac{1}{2} \right\rangle , \\ L_- S_+ \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle &= \hbar L_- \left| 1, \frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{2} \hbar^2 \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle , \\ 2L_z S_z \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle &= -\hbar^2 \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle . \end{aligned}$$

og

$$\begin{aligned} S_- \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle &= \hbar \left| 0, -\frac{1}{2} \right\rangle , \\ L_+ S_- \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle &= \hbar L_+ \left| 0, -\frac{1}{2} \right\rangle = \sqrt{2} \hbar^2 \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle , \\ S_+ \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle &= 0 , \\ L_- S_+ \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle &= 0 , \\ L_z S_z \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle &= 0 . \end{aligned}$$

Det gir at

$$\begin{aligned} (L_+ S_- + L_- S_+ + 2L_z S_z) |\psi\rangle &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\sqrt{2} \hbar^2 \left| 0, \frac{1}{2} \right\rangle - \hbar^2 \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle \right) - \sqrt{\frac{1}{3}} \sqrt{2} \hbar^2 \left| 1, -\frac{1}{2} \right\rangle \\ &= -2\hbar^2 |\psi\rangle . \end{aligned}$$

Alt i alt gir det at $|\psi\rangle$ er en egentilstand for \vec{J}^2 med $j = 1/2$, idet

$$\vec{J}^2 |\psi\rangle = \frac{3}{4} \hbar^2 |\psi\rangle .$$

I tilstanden $|\psi\rangle$ er sannsynligheten $1/3$ for at $m_s = 1/2$.

1g) Betingelsene for at overgangen $\psi_i \rightarrow \psi_f$ er mulig ved spontan elektrisk dipolstråling, er naturligvis at $E_i > E_f$, og dessuten at vektoren (dipolmomentet)

$$\vec{d} = \int d^3\vec{r} \psi_f^*(\vec{r}) \vec{r} \psi_i(\vec{r})$$

ikke er null, med andre ord at minst ett av de tre integralene

$$\int d^3\vec{r} \psi_f^*(\vec{r}) x \psi_i(\vec{r}), \quad \int d^3\vec{r} \psi_f^*(\vec{r}) y \psi_i(\vec{r}), \quad \int d^3\vec{r} \psi_f^*(\vec{r}) z \psi_i(\vec{r})$$

ikke er null. Generelt gir det som betingelser at $\Delta l = \pm 1$ og at $\Delta m_l = 0, \pm 1$. I vårt tilfelle her betyr det at overgangen $2p \rightarrow 1s$ alltid er mulig, mens enten $2s \rightarrow 2p$ eller $2p \rightarrow 2s$ er mulig, avhengig av om energiforskjellen $\Delta E = E_{2s} - E_{2p}$ er positiv eller negativ.

Det gir ingen restriksjoner på hvilke verdier av m_l som kan forekomme i start- eller slutttilstanden, utover restriksjonene på l .

Overgangen $2s \rightarrow 1s$ er umulig ved elektrisk dipolstråling.

1h) Vi bruker oppgitte formler, med $\psi_i = \psi_{200}$ og $\psi_f = \psi_{210}$. Vi må først beregne

$$\begin{aligned} U_{fi}(t) &= \int d^3\vec{r} \psi_f^*(\vec{r}) U(z, t) \psi_i(\vec{r}) = -e\mathcal{E} \sin(\omega t) \int d^3\vec{r} \psi_{210}^*(\vec{r}) z \psi_{200}(\vec{r}) \\ &= -e\mathcal{E} \sin(\omega t) \frac{1}{32\pi a_0^4} \int d^3\vec{r} z^2 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/a_0}. \end{aligned}$$

Igjen kan vi bruke knepet med å erstatte z^2 med $r^2/3$ (se punkt e) ovenfor). Vinkelintegrasjonen gir en faktor 4π , og vi får at

$$\begin{aligned} U_{fi}(t) &= -e\mathcal{E} \sin(\omega t) \frac{1}{32\pi a_0^4} \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty r^2 dr r^2 \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-r/a_0} \\ &= -e\mathcal{E} \sin(\omega t) \frac{1}{24a_0^4} a_0^5 \int_0^\infty du u^4 (2 - u) e^{-u} \\ &= -e\mathcal{E} \sin(\omega t) \frac{a_0}{24} (2 \cdot 4! - 5!) \\ &= 3e\mathcal{E}a_0 \sin(\omega t). \end{aligned}$$

Vi har her substituert $r = a_0 u$ i integralet. Videre har vi at

$$\begin{aligned} a_{i \rightarrow f} &= \frac{1}{i\hbar} \int_0^T dt U_{fi}(t) e^{i\omega_{fi}t} = \frac{3e\mathcal{E}a_0}{i\hbar} \int_0^T dt \frac{e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}}{2i} e^{-i\omega_L t} \\ &= -\frac{3e\mathcal{E}a_0}{2\hbar} \left(\frac{e^{i(\omega - \omega_L)T} - 1}{i(\omega - \omega_L)} + \frac{e^{-i(\omega + \omega_L)T} - 1}{i(\omega + \omega_L)} \right) \end{aligned}$$

idet $\omega_{fi} = -\Delta E_L/\hbar = -\omega_L$. Så lenge amplituden \mathcal{E} til det oscillerende elektriske feltet er liten, eller mer presist så lenge

$$|\mathcal{E}| \ll \frac{\hbar\omega_L}{|e|a_0} = \frac{4,37 \cdot 10^{-6} \text{ eV}}{|e| 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}} = 8,26 \cdot 10^4 \text{ V/m},$$

så er overgangssannsynligheten forsvinnende liten unntatt dersom $\omega \approx \omega_L$ (at $\omega \approx -\omega_L$ er umulig fordi både ω og ω_L er positive). For $\omega = \omega_L$ er, når vi neglisjerer det leddet som inneholder $\omega + \omega_L$,

$$a_{i \rightarrow f} = -\frac{3e\mathcal{E}a_0 T}{2\hbar}.$$

Overgangssannsynligheten er da

$$P = |a_{i \rightarrow f}|^2 = \frac{9e^2 \mathcal{E}^2 a_0^2 T^2}{4\hbar^2},$$

og for å få $P = 0,01$ med $T = 1$ s må vi ha

$$|\mathcal{E}| = \frac{\sqrt{0,01}}{1 \text{ s}} \frac{2\hbar}{3|e|a_0} = \frac{0,1 \cdot 2 \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{1 \text{ s} \cdot 2\pi \cdot 3 \cdot 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}} = 8,29 \cdot 10^{-7} \text{ V/m}.$$

Det er god grunn til å stole på den første ordens tilnærmingen her. For det første fordi en overgangssannsynlighet på 1 % er liten, slik at andre ordens prosesser, som f.eks. overgangen fra $2s$ til $2p$ og tilbake igjen, har enda mindre sannsynlighet. Og for det andre fordi perturbasjonen er så svak at den må virke over så mye som 10^9 oscillasjoner, idet Lambforskyvningen tilsvarer en frekvens på $\omega_L/(2\pi) = 1,057$ GHz.