KVANTTIMEKANIIKAN TENTIN 15.12.2000 RATKAISUT

1. Klassista liikeyhtälöä, $\dot{\vec{p}} = \vec{F} = -\nabla V$, vastaa odotusarvoille kirjoitettu liikeyhtälö

$$< \frac{d\vec{p}}{dt} >= - < \vec{\nabla} V >$$

kvanttimekaniikassa.

Todistus: Korrespondenssipostulaatin nojalla voimme laskea dynaamisen muuttujan aikaderivaattaan liittyvän operaattorin $\dot{A}$ kommutaattorista.

$$i\hbar\dot{A} = [A, H] \quad \Rightarrow \quad \dot{A} = \frac{i}{\hbar}[H, A]\,.$$

Lasketaan x–komponentti.

$$< \frac{dp_x}{dt} >= \frac{i}{\hbar} < [H, p_x] > \ .$$

Hamiltonin funktio ja sen kommutaattori p_x:n kanssa,

$$\begin{aligned} H &= \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r}) \\ [H, p_x] &= \frac{1}{2m}[p^2, p_x] + [V, p_x] = [V, p_x] \end{aligned}$$

Odotusarvo tilassa $|\psi>$,

$$\begin{aligned} < [H, p_x] > &= \int \psi^* \{V(-i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial x}) + i\hbar\frac{\partial}{\partial x}(V\psi)\}dx \\ &= i\hbar \int \psi^* \{-V\frac{\partial\psi}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial x}\psi + V\frac{\partial\psi}{\partial x}\}dx \\ &= i\hbar \int \psi^* \frac{\partial V}{\partial x}\psi dx \qquad \text{eli} \\ < \frac{dp_x}{dt} > &= -\int \psi^* \frac{\partial V}{\partial x}\psi dx = - < \frac{\partial V}{\partial x} > \end{aligned}$$

2. Harmoonisen oskillaattorin Schrödingerin yhtälön

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + \left(\lambda - \xi^2\right) u = 0$$

tarkan ratkaisun löytämiseksi kirjoitetaan

$$u(\xi) = H(\xi)e^{-\frac{1}{2}\xi^2}, \tag{1}$$

missä $H(\xi)$ on toistaiseksi tuntematon funktio.

Frobeniuksen menetelmässä $H(\xi)$ korvataan summalla

$$\begin{aligned} H(\xi) &= \xi^s(a_0 + a_1\xi + a_2\xi^2 + ...) \\ &= \xi^s \sum_{k=0}^{\infty} a_k \xi^k \end{aligned} \tag{2}$$

Sijoitetaan aaltofunktio Schrödingerin yhtälöön, jolloin tuloksena saadaan differentiaaliyhtälö funktiolle $H(\xi)$

$$H'' - 2\xi H' + (\lambda - 1)H = 0 \tag{3}$$

Sijoitetaan tähän funktion $H(\xi)$ ja sen derivaattojen summalausekkeet ja yhdistetään samaa kertalukua olevat termit,

$$\begin{aligned} &\sum_{k=0} \{(\lambda - 1)a_k \\ -\; & 2a_k(k+s) + a_{k+2}(k+s+2)(k+s+1)\}\xi^{k+s} \\ +\; & a_0 s(s-1)\xi^{s-2} + a_1 s(s+1)\xi^{s-1} = 0, \end{aligned}$$

Yhtälö toteutuu kaikilla ξ:n arvoilla, jos kunkin kertaluvun kerroin on nolla. Tästä ehdosta saadaan **kertoimien palautuskaava**

$$a_{k+2} = -\frac{\lambda - 1 - 2k - 2s}{(k+s+1)(k+s+2)} a_k \quad ; \quad k = 0, 1, \ldots$$

Jotta aaltofunktiosta saataisiin normittuva, on sarjan (2) **katkettava**. Palautuskaavan perusteella $a_{k+2} = 0$, kun

$$2k + 2s + 1 - \lambda = 0 \quad \text{eli} \quad \lambda = 2\text{k} + 2\text{s} + 1$$

(a) $s = 0$

$$\begin{aligned} \lambda_k &= 2k + 1 \qquad k = 0, 2, 4, \ldots \\ \lambda_k &= 1, 5, 9, \ldots \end{aligned}$$

(b) $s = 1$

$$\begin{aligned} \lambda_k &= 2k + 3 \qquad k = 0, 2, 4, \ldots \quad \text{tai} \\ \lambda_n &= 2n + 1 \qquad n = 1, 3, 5, \ldots \\ \lambda_n &= 3, 7, 11, \ldots \end{aligned}$$

Yhdessä molemmat tapaukset antavat

$$\begin{aligned} \lambda_n &= 2n + 1 \quad \text{eli} \\ E_n &= (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad \text{kun} \quad n = 0, 1, 2, \ldots \end{aligned}$$

joka on **energian kvantisointiehto**.

3. Aaltofunktio $\psi_{n\ell m}$ on operaattoreiden L_z, L^2 ja H ominaisfunktio, joten

$$\begin{aligned} L_z\psi_{n\ell m} &= m\psi_{n\ell m} \\ L^2\psi_{n\ell m} &= \ell(\ell+1)\psi_{n\ell m} \\ H\psi_{n\ell m} &= E_n\psi_{n\ell m} \end{aligned}$$

4. Johdetaan dipolioperaattorin $p_x = ex = er\sin\theta\cos\varphi$ valintasäännöt $\Delta\ell = \pm 1$ ja $\Delta m = \pm 1$ vetyatomissa.

   Olkoon vetyatomin alku- ja lopputilojen aaltofunktiot:

$$\psi_i = \psi_{n_i\ell_i m_i}(\vec{r}) = R_{n_i\ell_i}Y^{\ell_i}_{m_i} \quad (4)$$

$$\psi_f = \psi_{n_f\ell_f m_f}(\vec{r}) = R_{n_f\ell_f}Y^{\ell_f}_{m_f}\,. \quad (5)$$

   Lasketaan ensin operaattorin p_x matriisielementti tilojen (4) ja (5) välillä.

$$\begin{aligned} M &= < f|z|i > \\ &\equiv \int_0^\infty r^3 R_{n_i\ell_i}R_{n_f\ell_f}dr \underbrace{\int_\Omega Y^{*\ell_f}_{m_f}(\hat{r})\ \sin\theta\cos\phi\ Y^{\ell_i}_{m_i}(\hat{r})d\Omega}_{=I} \end{aligned}$$

   Integroidaan kulmaosa, kun

$$Y^\ell_m(\theta,\varphi) = \mathcal{N}_{\ell m}(-1)^m e^{im\varphi}P^m_\ell(\cos\theta)$$

   missä $\mathcal{N}_{\ell m}$ on normitustekijä. Kulmaosan integraaliksi saadaan

$$\begin{aligned} I &= \mathcal{N}_{\ell_f m_f}\mathcal{N}_{\ell_i m_i}(-1)^{m_i+m_f} \\ & \int_0^{2\pi} e^{+i(m_i-m_f)\varphi}\cos\varphi d\varphi \int_{-1}^{1}\sqrt{1-t^2}dtP^{m_f}_{\ell_f}(t)P^{m_i}_{\ell_i}(t)\,, \end{aligned}$$

   kun käytetään sijoitusta $\cos\theta = t$ ja $\sin\theta = \sqrt{1-t^2}$.

   Kulman φ integrointi:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi\ e^{i(m_i-m_f)\varphi}\frac{1}{2}\left(e^{i\varphi}+e^{-i\varphi}\right) = \pi(\delta_{m_i,m_f-1}+\delta_{m_i,m_f-1})$$

   Integraali on siis erisuuri kuin nolla vain, jos $m_i - m_f + 1 = 0$ tai $m_i - m_f - 1 = 0$, josta saadaan valintasääntö $\Delta m = \pm 1$.

   Kulman θ integrointi: Käytetään hyväksi derivaatan ominaisuutta

$$\frac{d^m}{dt^m}(tP_\ell(t)) = t\frac{d^m}{dt^m}P_\ell(t) + m\frac{d^{m-1}}{dt^{m-1}}P_\ell(t)$$

sekä assosioitujen Legendren polynomien määritelmää $P_\ell^m(t) = (1-t^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dt^m} P_\ell(t)$, joten

$$(1-t^2)^{\frac{m}{2}} \frac{d^m}{dt^m}(tP_\ell(t)) = tP_\ell^m(t) + m\sqrt{1-t^2}P_\ell^{m-1}(t)$$

Sijoitetaan tähän kaavakokoelman palautuskaavat

$$\begin{aligned} t\ P_\ell(t) &= \frac{\ell+1}{2\ell+1}P_{\ell+1}(t) + \frac{\ell+1}{2\ell+1}P_{\ell-1}(t) \\ t\ P_\ell^m(t) &= \frac{\ell+m}{2\ell+1}P_{\ell-1}^m(t) + \frac{\ell-m+1}{2\ell+1}P_{\ell+1}^m(t)\,, \end{aligned}$$

jolloin saadaan uusi palautuskaava

$$(2\ell+1)\sqrt{1-t^2}P_\ell^{m-1}(t) = P_{\ell+1}^m(t) - P_{\ell-1}^m(t)\,,$$

joka voidaan sijoittaa t-integraaliin.

$$\begin{aligned} \int_{-1}^{1} dt\ \sqrt{1-t^2}\ P_{\ell_f}^{m_f}(t)P_{\ell_i}^{m_i}(t) &= \frac{1}{2\ell+1}\int_{-1}^{1} dt \left(P_{\ell_f+1}^{m_f+1}(t) - P_{\ell_f-1}^{m_f+1}(t)\right) P_{\ell_i}^{m_i}(t) \\ &= \frac{2}{(2\ell_i+1)^2}\frac{(\ell_i+m_i)!}{(\ell_i-m_i)!}\delta_{m_f+1,m_i}\left(\delta_{\ell_f+1,\ell_i} - \delta_{\ell_f-1,\ell_i}\right) \end{aligned}$$

Vastaavasti saadaan tapaus $m_i + 1 = m_f$. Näin on saatu valintasäännöt ℓ-kvanttiluvulle

$$\Delta\ell = \ell_i - \ell_f = \pm 1$$