Tidsutveckling: Schrödinger ekv.

För ett system med N bastillstånd:

$$|\psi(t)\rangle = \underbrace{\langle 1|\psi(t)\rangle}_{c_1(t)} |1\rangle + \dots + \underbrace{\langle N|\psi(t)\rangle}_{c_N(t)} |N\rangle$$

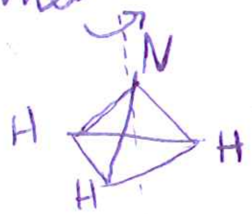
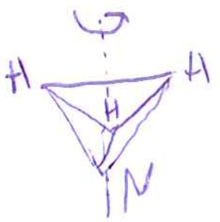
då: $i\hbar \dot{c}_i(t) = \sum_j H_{ij}(t)\, c_j(t)$. *

Men sitter alltid i någon tillstånd: $\sum_i |c_i(t)|^2 = 1$

(*) innebär då: $H_{ij} = H_{ji}^*$ H är Hermitisk

Viktig: uppgift!

System med 2 tillstånd: NH_3 molekylen:

$|1\rangle$   $|2\rangle$

$$i\hbar \frac{dc_1}{dt} = H_{11} c_1 + H_{12} c_2 \; ; \; i\hbar \frac{dc_2}{dt} = H_{21} c_1 + H_{22} c_2$$

Vill veta: $P(1,t) = |c_1(t)|^2$; $P(2,t) = |c_2(t)|^2$

Vi behöver: H_{11}, H_{12}, etc.

|| Om NH_3 inte kan gå från $|1\rangle$ till 2: då: $\langle 1|H|2\rangle = 0$,

$\langle 2|H|1\rangle = 0$ så $H_{12} = H_{21} = 0$

Då får vi:

$$i\hbar \frac{dc_1(t)}{dt} = H_{11}\, c_1(t)$$, och samma för $1 \to 2$.

Lösning:

$$c_1(t) = c_1(0)\, e^{-iH_{11}t/\hbar} \; ; \; c_2(t) = c_2(0)\, e^{-iH_{22}t/\hbar}$$

Anta: $|\psi(0)\rangle = |1\rangle$, då $c_1(0) = 1$ (eller en ~~fas~~ konstant, godtycklig fas)
$c_2(0) = 0$.

$$\Rightarrow |\psi(t)\rangle = c_1(t)|1\rangle + c_2(t)|2\rangle = e^{-iH_{11}t/\hbar}\,|1\rangle$$

Det är ett 'stationär' tillstånd: $P(1,t) = |c_1(t)|^2 = 1$,
$P(2,t) = 0$,

<u>oberoende</u> av t.

Energi är väldefinierad: $E_1 = H_{11}$, för stationärt tillstånd
(jmf våg $e^{i(kx-\omega t)} = e^{i(kx - E/\hbar\, t)}$: energi $E = \hbar\omega$,
$p = \hbar k$

Om $|\psi(0)\rangle = |2\rangle$ Stationärt tillstånd med $E_2 = H_{22}$.

$|1\rangle$ och $|2\rangle$: relaterade via symmetri, så $E_1 = E_2$.

DVS: $H_{11} = H_{22} =: E_0$

I verklighet kan NH_3 byta mellan $|1\rangle$ och $|2\rangle$:

Det kräver mycket energi för N-atomen att 'komma förbi' H-atomerna. Klassiskt är det omöjligt!

Kvantmekaniskt finns det en (liten) amplitud för att det händer! Kallas tunneling; amplitud för att 'ta sig genom' ett område där partikeln inte kan befinna klassiskt. Ex: radioaktivt sönderfall.

Så, $\langle 1 | H | 2 \rangle = H_{12} \neq 0$.

Vi kan anta: $H_{12} = H_{21} = -A$ ← reell konstant.

Detta ger oss:

$$i\hbar \frac{dC_1}{dt} = E_0 C_1 - A C_2$$

$$i\hbar \frac{dC_2}{dt} = -A C_1 + E_0 C_2$$

Adderar: $i\hbar \frac{d(C_1+C_2)}{dt} = (E_0 - A)(C_1 + C_2) \Rightarrow C_1 + C_2 = a e^{-i(E_0-A)t/\hbar}$

Subtraherar: $i\hbar \frac{d(C_1-C_2)}{dt} = (E_0 + A)(C_1 - C_2)$ $\quad C_1 - C_2 = b e^{-i(E_0+A)t/\hbar}$

Så: $C_1(t) = \frac{a}{2} e^{-i(E_0-A)t/\hbar} + \frac{b}{2} e^{-i(E_0+A)t/\hbar}$

$$C_2(t) = \frac{a}{2} e^{-i(E_0-A)t/\hbar} - \frac{b}{2} e^{-i(E_0+A)t/\hbar}$$

a, b: beror ~~på~~ på begynnelsevillkoren, i.e. $C_1(0)$ och $C_2(0)$.

Titta på olika fall:

1) $\underline{a=0} \Rightarrow c_1(t) = -c_2(t) = \frac{b}{2} e^{-i(E_0+A)t/\hbar}$

Normalisering: $|c_1(t)|^2 + |c_2(t)|^2 = 1 = 2\left|\frac{b}{2}\right|^2 = \frac{1}{2}|b|^2$

$\Rightarrow b = \sqrt{2}$ (eller $\sqrt{2}\, e^{i\varphi}$)

Då: $|\psi(t)\rangle = e^{-i(E_0+A)t/\hbar} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle)}_{\equiv |I\rangle}$

$|\psi(0)\rangle = |I\rangle$, $c_1(0) = 1/\sqrt{2}$
$c_2(0) = -1/\sqrt{2}$

Tillstånd $|I\rangle$ har bestämd energi $E_I = E_0 + A$

$|c_1(t)|^2 = |c_2(t)|^2 = \frac{1}{2}$: tidsoberoende : tillstånd med bestämd energi är "stationära tillstånd".

2) Fallet $\underline{b=0}$ görs på samma sätt:

$|\psi(t)\rangle = e^{-i(E_0-A)t/\hbar} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle)}_{|II\rangle}$

$|II\rangle$: tillstånd med bestämd energi $E_{II} = E_0 - A$

→ Tillstånd $|I\rangle$ & $|II\rangle$: "energi" tillstånd
"stationära"

→ Om vi mäter energien hos NH_3 molekylen: får antingen E_I eller E_{II} : kvantiserat värde !!

→ om vi får E_I; da 'kollapsar' molekylens tillstånd till $|I\rangle$. (eller $|II\rangle$ om vi fick E_{II}).

→ För NH_3 i tillstånd I: sannolikhet är 1 att vi får $E = E_{II}$:

→ $|I\rangle$; $|II\rangle$: linjär kombination av $|1\rangle$ och $|2\rangle$,

Om NH_3 är i tillstånd $|I\rangle$, och vi mäter N-atomens läge, får vi ~~läget~~ då hamnar vi i $|1\rangle$ med sannolikhet ½, och i $|2\rangle$ med sannolikhet ½, beror inte på tid.

3) Nu startar vi i $|1\rangle$ på $t=0$: $|\psi(0)\rangle = |1\rangle$,

så $c_1(0) = 1$; $c_2(0) = 0 \Rightarrow \frac{a+b}{2} = 1$; $\frac{a-b}{2} = 0$, så

$a = b = 1$

Då får vi: $c_1(t) = \frac{1}{2} e^{-i(E_0 - A)t/\hbar} + \frac{1}{2} e^{-i(E_0+A)t/\hbar}$

$$= e^{-iE_0 t/\hbar} \frac{1}{2}\left(e^{iAt/\hbar} + e^{-iAt/\hbar}\right) = e^{iE_0 t/\hbar} \cos(At/\hbar)$$

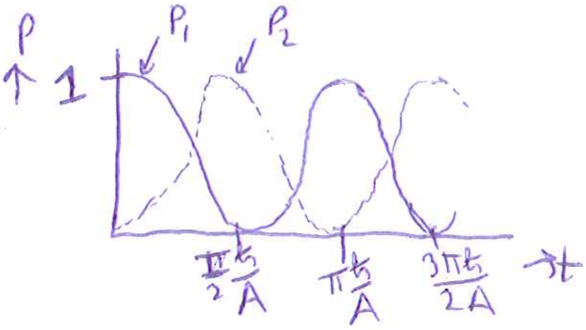
$$c_2(t) = \frac{1}{2} e^{-i(E_0-A)t/\hbar} - \frac{1}{2} e^{-i(E_0+A)t/\hbar}$$

$$= e^{-iE_0 t/\hbar} \frac{i}{2i}\left(e^{iAt/\hbar} - e^{-iAt/\hbar}\right) = i e^{-iE_0 t/\hbar} \sin(At/\hbar)$$

Då: $P_1 = |c_1(t)|^2 = \cos^2(At/t_1)$

$P_2 = |c_2(t)|^2 = \sin^2(At/t_1)$

P_1, P_2: tidsberoende; men $P_1 + P_2 = 1$.



N-atomen byter läge!

Kräver hög energi att byta, klassiskt omöjligt, men i kvant-mekaniken har man ~~...~~ tunneling!

$|1\rangle$ och $|2\rangle$: ~~...~~ en möjlig bas (läge bestämd)

$|I\rangle$ och $|II\rangle$: annan bas. (E bestämd).

$$|I\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle + |2\rangle) \; ; \; |II\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle - |2\rangle)$$

Så: $$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|I\rangle + |II\rangle)$$
$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|I\rangle - |II\rangle)$$

Om vi är i tillstånd $|1\rangle$, då är sann. att vi mäter energi E_I: $\frac{1}{2}$ $\left(|1/\sqrt{2}|^2\right)$, samma för E_2:

$|\psi\rangle = c_I|I\rangle + c_{II}|II\rangle$, och

$$P(E = E_I) = |\langle I|\psi\rangle|^2$$
$$P(E = E_{II}) = |\langle II|\psi\rangle|^2$$