Osnove kvantne mehanike

NAČELA KVANTNE MEHANIKE

9.1.1 Načelo statističnega opisa

- Izida poskusa s posameznim kvantnim delcem **ne** moremo z gotovostjo napovedati (npr. ne moremo napovedati v kateri točki bo zadel zaslon naslednji elektron pri poskusu, ki smo ga predhodno opisali.
- V splošnem pa **so možne** napovedi za množico delcev.

- Vpeljemo **verjetnostno gostoto** $\rho = \Psi^* \Psi$

Bistvene lastnosti interferenčne slike elektronov na 2 režah razložimo s seštevanjem valovnih funkcij.

Valovna funkcija (funkcija stanja)

$$\Psi = \Psi_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r} - \omega t)} \tag{9.1.1}$$

$$\boxed{\begin{aligned} \vec{p} &= \hbar \vec{k} \\ \hbar\omega &= W = W_k + V_p \end{aligned}} \quad \begin{aligned} &\text{gibalna količina elektrona} \\ &\text{polna (celotna) energija elektrona} \end{aligned} \tag{9.1.2}$$

Uvedli smo funkcijo stanja $\Psi(\vec{r}, t)$, ki vsebuje vse informacije o stanju kvantnega delca. Verjetnost, da se delec nahaja na izbranem mestu v volumnu dV okoli točke s krajevnim vektorjem $\vec{r}$ je $\Psi^* \Psi \, \mathrm{d}V$, kjer velja:

$$\int_V \Psi^* \Psi \, \mathrm{d}V = 1 \tag{9.1.3}$$

Pričakovana vrednost koordinate x (povprečna koordinata x):

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x \rho \, \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} x \Psi^* \Psi \, \mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* x \Psi \, \mathrm{d}x \quad , \tag{9.1.4}$$

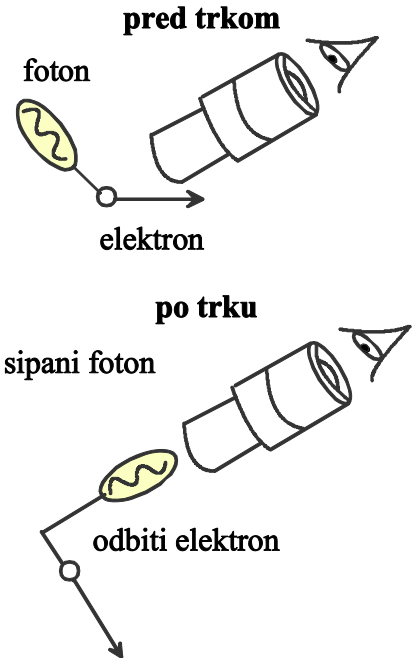
kjer je $\rho = \Psi^* \Psi$ verjetnostna gostota.

Heisenbergovo načelo nedoločenosti

Werner Heisenberg
(1901 - 1976)

$$\Delta x \, \Delta p_x \geq \hbar$$
$$\Delta y \, \Delta p_y \geq \hbar \qquad (9.1.5)$$
$$\Delta z \, \Delta p_z \geq \hbar$$

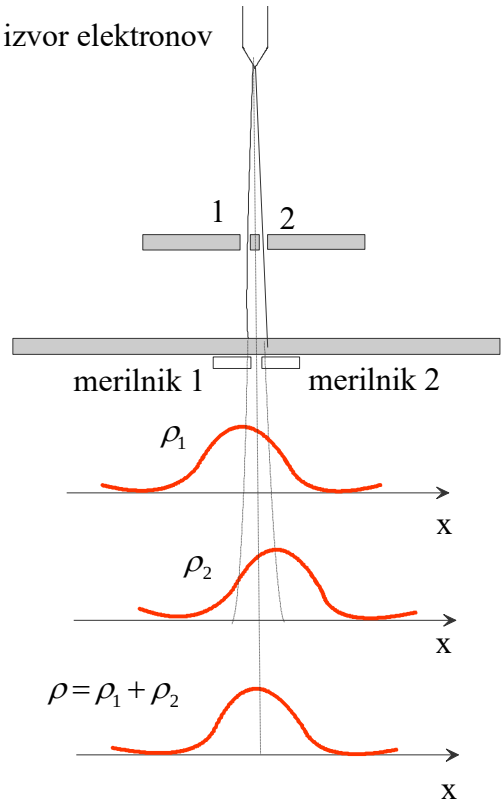
Načelo nedoločenosti brani kvantno mehaniko. Heisenberg je ugotovil, da bi se kvantna mehanika zrušila vase, če bi mogli hkrati natančneje izmeriti lego in gibalno količino. Zato je predlagal, naj to ne bi bilo mogoče. Fiziki so se zamislili in poskušali, če jim morda to le ne bi uspelo. A nihče od njih ni mogel najti poti, po kateri bi bilo mogoče hkrati natančneje izmeriti lego in gibalno količino česarkoli – zaslonke, elektrona, biljardne krogle. In tako kvantna mehanika še nadalje obstaja. (R.P. Feynman, R.B. Leighton, M. Sands: The Feynman Lectures in Physics. Quantum Mechanics, New York, Addison – Wesley, 1965, str. A-3 III).



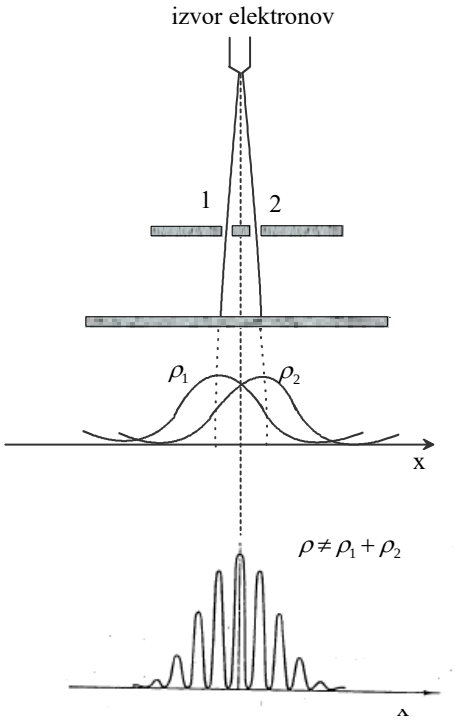
Ocena produkta nedoločenosti lege elektrona (Δx) in nedoločenosti gibalne količine elektrona (Δp):

$$\underset{\Delta x}{\lambda} \underset{\Delta p}{\left(\frac{h}{\lambda}\right)} \sim h$$

Če pri poskusu s curkom elektronov **poskusimo izmeriti skozi katero režo je šel kateri elektron** skupna verjetnostna gostota $\rho = \rho_1 + \rho_2$ **nima** za dve reži značilnih interferenčnih vrhov in dolin. Verjetnostna gostota za elektrone, ki so šli skozi desno režo je ρ_2, verjetnostna gostota za elektrone, ki so šli skozi levo režo pa je ρ_1.



če pa ne poskusimo izmeriti skozi katero režo je šel elektron dobimo :



Načelo superpozicije

Če smo hoteli pojasniti interferenčne poskuse z elektroni smo morali privzeti, da se **funkcije stanja** Ψ (imenovane tudi valovne funkcije – od tod ime »valovna mehanika«) **lahko seštevajo.**

To pomeni: če sta Ψ_1 in Ψ_2 funkciji stanja je tudi vsaka **linearna kombinacija**

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 \tag{9.1.6}$$

tudi funkcija stanja, kjer sta c_1 in c_2 kompleksni števili.

Če pišemo:

$$\Psi_1 = |\Psi_1| e^{i\alpha_1} \quad \text{in} \quad \Psi_2 = |\Psi_2| e^{i\alpha_2} \tag{9.1.7}$$

potem je

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi = (c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2)^* (c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2) =$$
$$= |c_1 \Psi_1|^2 + |c_2 \Psi_2|^2 + c_2^* \Psi_2^* c_1 \Psi_1 + c_1^* \Psi_1^* c_2 \Psi_2$$

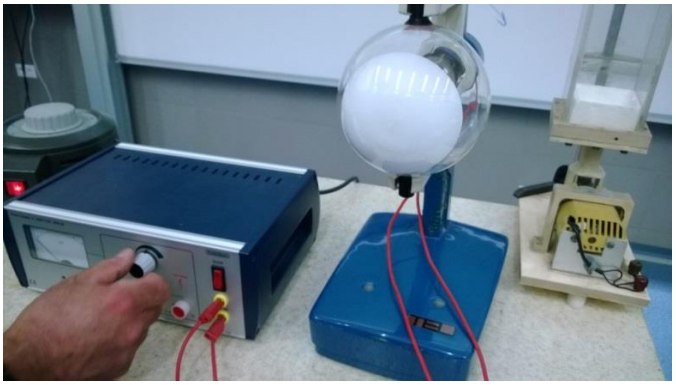
torej:

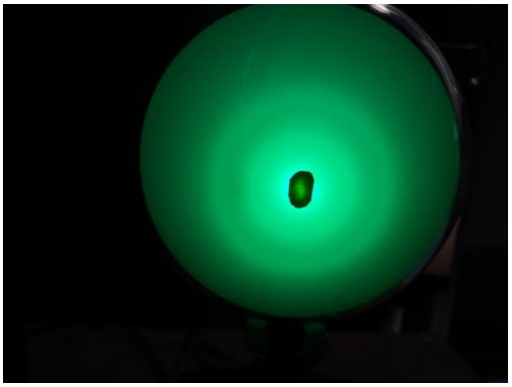
$$|\Psi|^2 \neq |c_1 \Psi_1|^2 + |c_2 \Psi_2|^2$$

Verjetnostna gostota:

$$\rho = \Psi^* \Psi$$

posledica : interferenčni vzorec za delce





Operatorji

Klasična mehanika

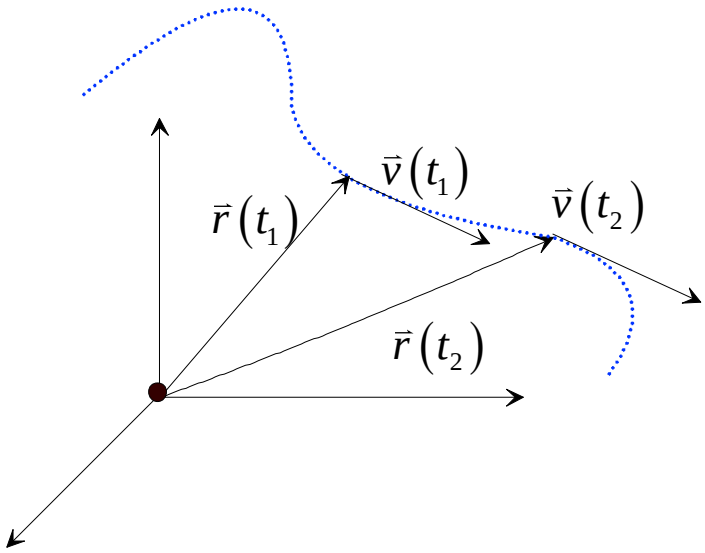
Dinamično stanje masne točke je **popolnoma določeno v vsakem trenutku**, če poznamo njeno **lego** in **gibalno količino**.

Dinamične spremenljivke so:

- **lega, gibalna količina**
- vrtilna količina
- kinetična energija (W_k)
- potencialna energija (V_p)
- celotna energija $(W = W_k + V_p)$

V **klasični mehaniki** poznamo vrednosti dinamičnih spremenljivk natančno vsaj v načelu.

Možno jih je izmeriti v vsakem trenutku.



$$\vec{v} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta \vec{r}}{\Delta t} = \frac{\mathrm{d}\vec{r}}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}, \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} \right) = (v_x, v_y, v_z)$$

Kvantna mehanika : operatorji

Včasih imenujemo dinamične spremenljivke tudi **opazljivke** (ali observable). Vendar pa le te v kvantni mehaniki **niso merljive brez omejitev**, kakor so v Newtonovi mehaniki. **To kaže že načelo nedoločenosti**. Zato je bolje ne uporabljati imena »opazljivke« in ostati pri terminu »dinamična spremenljivka«.

Dinamičnim spremenljivkam v kvantni mehaniki priredimo **OPERATORJE**.

Obravnavajmo prost delec z maso m, ki se giblje vzdolž osi x in ima **ostro določeno gibalno količino** $\vec{P}=(p_x,0,0)$. Že pri interferenčnih poskusih z elektroni smo zapisali valovno funkcijo takega delca v obliki:

$$\Psi=\Psi_0 \exp\left[i\left(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t\right)\right],$$

kjer je $\vec{p}=\hbar\vec{k}$ gibalna količina in $W=\hbar\omega$ polna energija.

Valovna funkcija delca z **ostro določeno gibalno količino**:

Valovna funkcija delca, katerega **gibalna količina ni ostro določena**:

Za poseben primer gibanja delca **z ostro določeno gibalno količino** p_x **v smeri x-osi** zapišemo ustrezno valovno funkcijo Ψ v obliki:

$$\Psi = \Psi_0 \exp\left[i\left(p_x x - Wt \right)/\hbar \right] .$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\Psi = \frac{\partial}{\partial x}\left[\Psi_0 \exp\left(i\left(p_x x - Wt\right)/\hbar\right)\right] =$$

$$= \Psi_0 \frac{i p_x}{\hbar} \exp\left(i\left(p_x x - Wt\right)/\hbar\right] \Rightarrow$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\Psi = \frac{i p_x}{\hbar}\Psi \quad / \cdot (-i\hbar)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}\Psi = -\frac{i i \hbar p_x}{\hbar}\Psi = p_x \Psi$$

Velja torej : $\underbrace{-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}}_{\text{operator}}\Psi = p_x \Psi$.

Definiramo **operator x-komponente gibalne količine :** $\hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$

$$\hat{p}_y = -i\hbar\frac{\partial}{\partial y}$$

$$\hat{p}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial z}$$

Posplošitev na 3 – dimenzije: $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$ $\quad \vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$

$$\Psi = \Psi_0 \exp\left[i\left(p_x x - Wt \right)/\hbar \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi = \frac{\partial}{\partial t}\left[\psi_0 \exp\left(i\left(p_x x - Wt\right)/\hbar\right)\right] =$$

$$= \psi_0 \frac{-iW}{\hbar} \exp\left(i\left(p_x x - Wt\right)/\hbar\right) \Rightarrow$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi = -\frac{iW}{\hbar}\psi \quad / \cdot (i\hbar)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\psi = \frac{-iiW\hbar}{\hbar}\psi = W\psi$$

Velja torej : $\boxed{i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Psi = W\Psi}$

operator

Definiramo **operator polne energije**: $\boxed{\hat{W} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}}$

Operatorji za komponente krajevnega vektorja $\vec{r} = (x,\ y,\ z)$**:**

$$\hat{x} = x$$
$$\hat{y} = y$$
$$\hat{z} = z$$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x\,\rho\,\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} x\,\Psi^*\Psi\,\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* x \Psi\,\mathrm{d}x$$

Ker je tudi potencialna energija $V(\vec{r})$ odvisna samo od $\vec{r}=(x,y,z)$ velja:

Operator potencialne energije $\hat{V}(\vec{r})=V(\vec{r})$

Operator kinetične energije:

kinetične energija $W_k=\frac{mv^2}{2}=\frac{p^2}{2m}$ $\hat{\vec{p}}=-i\hbar\nabla$

operator kinetične energije $\hat{T}=\frac{\hat{p}^2}{2m}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$

$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Preizkus (1-D): prost delec z ostro določeno gibalno količino p_x za potencialno energijo $V(x)=0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\Psi_0\, e^{i(p_x x-Wt)/\hbar}\right)=\left[\frac{\hbar^2}{2m}\frac{p_x^2}{\hbar^2}=\frac{p_x^2}{2m}=W_k\right]\left(\Psi_0\, e^{i(p_x x-Wt)/\hbar}\right) \qquad (9.1.18)$$

Lastne vrednosti operatorjev:

$$\hat{A}\Psi=A\Psi$$

A je lastna vrednost operatorja $\hat{A}$
Ψ je lastna funkcija operatorja $\hat{A}$

$$\underbrace{-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}}_{\text{operator}}\Psi=p_x\,\Psi\,.$$

$$\underbrace{i\hbar\frac{\partial}{\partial t}}_{\text{operator}}\Psi=W\,\Psi$$

V kvantni mehaniki uporabljamo **linearne** operatorje:

$$\hat{A}\left(\Psi_1+\Psi_2\right)=\hat{A}\Psi_1+\hat{A}\Psi_2$$

$$\hat{A}\left(c_1\Psi_1+c_2\Psi_2\right)=c_1\left(\hat{A}\Psi_1\right)+c_2\left(\hat{A}\Psi_2\right)$$

Produkt operatorjev v splošnem **ni** komutativen:

$$\underbrace{\left[\hat{A},\hat{B}\right]}_{\text{komutator}}=\hat{A}\hat{B}-\hat{B}\hat{A}\neq 0$$

Pričakovane vrednosti

Že prej smo definirali:

$$\langle x\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^* x\Psi\,\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*\hat{x}\Psi\,\mathrm{d}x$$

Posplošitev:

$$\text{1-D:}\quad \langle A\rangle=\int_{-\infty}^{\infty}\Psi^*\hat{A}\Psi\,\mathrm{d}x=\int_{-\infty}^{\infty}A\Psi^*\Psi\,\mathrm{d}x$$

$$\text{3-D:}\quad \langle A\rangle=\int\Psi^*\hat{A}\Psi\,\mathrm{d}V,$$

kjer $\mathrm{d}V=\mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$

Tabela operatorjev

Operatorji dinamičnih spremenljivk	
Dinamična spremenljivka	**Operator**
koordinata …….. x	$\hat{x}=x$
koordinata …….. y	$\hat{y}=y$
koordinata ……..…. z	$\hat{z}=z$
krajevni vektor …….. $\underline{r}$	$\hat{\underline{r}}=\underline{r}$
potencialna energija ...….. $V(\underline{r})$	$\hat{V}=V(\underline{r})$
komponenta gibalne količine p_x	$\hat{p}_x=-i\hbar\,\partial/\partial x=(\hbar/i)\partial/\partial x$
komponenta gibalne količine p_y	$\hat{p}_y=-i\hbar\,\partial/\partial y=(\hbar/i)\partial/\partial y$
komponenta gibalne količine p_z	$\hat{p}_z=-i\hbar\,\partial/\partial z=(\hbar/i)\partial/\partial z$
vektor gibalne količine ……. $\underline{p}$	$\hat{\underline{p}}=(\hbar/i)\nabla$
kinetična energija ……. W_k	$\hat{T}=\hat{\underline{p}}^2/2m=-(\hbar^2/2m)\nabla^2=-(\hbar^2/2m)(\partial^2/\partial x^2+\partial^2/\partial y^2+\partial^2/\partial z^2)$
polna energija …... $W=W_k+V$	$\hat{H}=\hat{T}+\hat{V}$

SCHRÖDINGER-jeva ENAČBA s časovno odvisnostjo

Erwin Schrödinger
(1887 – 1961)

Za **prost delec z ostro določeno gibalno količino** $(V(x)=0)$ zapišemo funkcijo stanja v obliki $\Psi = \Psi_0 \, e^{i(p_x x - Wt)/\hbar}$.

Od tod pa sledi:

$$\hat{T}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi = \frac{p_x^2}{2m}\Psi$$

$$\hat{W}\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi = W\Psi$$

Če je **delec prost**, za katerega velja $V(x)=0$, torej $W = W_k = \frac{p_x^2}{2m}$, velja:

$$\hat{T}\Psi = \hat{W}\Psi$$ oziroma :

časovno odvisna Schrödinger-jeva enačba za **prosti delec** (1-D)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi$$

Posplošitev na **3 – dimenzije**:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi$$

Če na delec deluje **zunanja sila** : $\vec{F} = -\operatorname{grad} V(\vec{r},t)$
je **celotna energija**

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(\vec{r},t)$$ in ustrezen operator za potencialno energijo $\hat{V} = V$

Torej je **operator celotne energije**:

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r},t)}$$

Operator $\hat{H}$ imenujemo **Hamiltonov operator** (hamiltonijan)

Posplošitev Schrödinger-jeve enačbe za prost delec $-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi$
za primer **delca z od nič različno potencialno energijo** $V(\vec{r},t)$ je torej:

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r},t)\right]\Psi = i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t}}$$

Zgornjo enačbo imenujemo **Schrödinger-jeva enačba** s **časovno odvisnostjo,**

katere rešitev je **valovna funkcija**

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

Opomba (pozor) : v gornji enačbi je **potencialna energija** $V(\vec{r},t)$ v splošnem **odvisna kraja in časa**

SCHRÖDINGER-jeva ENAČBA brez časovne odvisnosti

Če potencialna energija $V(\vec{r})$ **ni odvisna od časa** tudi Hamiltonov operator $\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})$ **ni** odvisen od časa.

Časovno odvisno Schrödinger-jevo enačbo **poskušamo v primeru** $V(\vec{r},t) = V(\vec{r})$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Phi = i\hbar\frac{\partial\Phi}{\partial t}$$

rešiti z **nastavkom** za valovno funkcijo v obliki:

$$\boxed{\Phi(\vec{r},t) = \Psi(\vec{r})\, f(t)} \tag{9.3.1}$$

Če vstavimo nastavek za rešitev (9.3.1) v $\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Phi = i\hbar\frac{\partial\Phi}{\partial t}$

dobimo:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\left(\Psi(\vec{r})\, f(t)\right) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r})\, f(t) \qquad \text{oziroma:}$$

$$i\hbar\Psi(\vec{r})\frac{\mathrm{d}\, f(t)}{\mathrm{d}t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r})\right] f(t)$$

Enačbo delimo z $\Psi(\vec{r})\, f(t)$

$$i\hbar\Psi(\vec{r})\frac{\mathrm{d}\, f(t)}{\mathrm{d}t} = f(t)\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r})\right] \quad / \Psi(\vec{r})\, f(t)$$

$$\underbrace{i\hbar\frac{1}{f(t)}\frac{\mathrm{d}\, f(t)}{\mathrm{d}t}}_{\text{samo funkcija } t} = \underbrace{\frac{1}{\Psi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r})\right]}_{\text{samo funkcija } \vec{r}} \tag{9.3.2}$$

Obe strani enačbe $\underbrace{i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\mathrm{d}\, f(t)}{\mathrm{d}t}}_{\text{samo funkcija } t} = \underbrace{\frac{1}{\Psi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r})\right]}_{\text{samo funkcija } \vec{r}}$

sta enaki konstanti, ki jo označimo z E. Le v tem primeru je namreč enačba rešljiva.

Torej:

$$i\hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\mathrm{d}\, f(t)}{\mathrm{d}t} = E \quad \Rightarrow \quad \boxed{i\hbar \frac{\mathrm{d}\, f(t)}{\mathrm{d}t} = E\, f(t)}\,, \tag{9.3.3a}$$

$$\frac{1}{\Psi(\vec{r})}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\Psi(\vec{r})\right] = E\,. \tag{9.3.3b}$$

Enačbo (9.3.3b) imenujemo **Schrödinger-jeva enačba brez časovne odvisnosti**:

$$\boxed{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r})} \tag{9.3.4a}$$

Rešitev enačbe (9.3.3a) $i\hbar \frac{\mathrm{d}\, f(t)}{\mathrm{d}t} = E\, f(t)$ je:

$$\frac{df}{f} = \frac{iE}{i\hbar}\, dt$$

$$\int_c^f \frac{df}{f} = -\frac{iE}{\hbar}\int_0^t dt$$

$$\ln f \Big|_c^f = -\frac{iE}{\hbar}\, t \Big|_0^t$$

$$\ln f - \ln C = -\frac{iE}{\hbar}\, t$$

$$\ln\left(\frac{f}{C}\right) = -\frac{iE}{\hbar}\, t$$

$$\boxed{\frac{f}{C} = \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)}$$

$$f(t)=C\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \tag{9.3.4b}$$

Ker je splošna rešitev $\Phi(\vec{r},t)=\Psi(\vec{r})\,f(t)$, ne izgubimo nič na splošnosti, če postavimo C = 1:

$$\Phi(\vec{r},t)=\Psi(\vec{r})\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \tag{9.3.5}$$

Valovno funkcijo $\Psi(\vec{r})$ izračunamo iz Schrödinger-jeve enačbe **brez časovne odvisnosti**, (enačba (9.3.4a)):

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})\right]}_{\text{Hamiltonov operator}}\underset{\text{lastna funkcija}}{\Psi(\vec{r})}=\underset{\text{lastna vrednost}}{E}\;\Psi(\vec{r})$$

Zgornja enačba $$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})\right]}_{\text{Hamiltonov operator}}\underset{\text{lastna funkcija}}{\Psi(\vec{r})}=\underset{\text{lastna vrednost}}{E}\;\Psi(\vec{r}) \tag{9.3.6a}$$

je enačba tipa $\hat{A}\Psi_n=A_n\Psi_n$

Če eni lastni vrednosti A_n ustreza več linearnih neodvisnih lastnih funkcij pravimo tem lastnim funkcijam **degenerirane funkcije.**

Kaj predstavlja konstanta E, ki ima dimenzijo energije?

Ob upoštevanju definicije Hamiltonovega operatorja lahko zapišemo enačbo (9.3.6a) v obliki:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r})=\underset{\uparrow}{E}\Psi(\vec{r}) \tag{9.3.6b}$$

Vidimo, da je E je lastna vrednost Hamiltonovega operatorja $\hat{H}=-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(\vec{r})$, funkcija $\Psi(\vec{r})$ pa je ustrezna **lastna funkcija**.

Če z **operatorjem polne energije** $\hat{W} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ delujemo na splošno rešitev

$\Phi(\vec{r},t) = \Psi(\vec{r}) \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)$ (enačba (9.3.5) od prej) dobimo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Phi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\left[\Psi(r)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)\right] = \frac{i\hbar(-iE)}{\hbar}\left[\Psi(r)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)\right],$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Phi(\vec{r},t) = E\left[\Psi(r)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)\right], \qquad (9.3.7)$$

kjer je E lastna vrednost **operatorja polne energije** $\hat{W} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$, $\Phi(\vec{r}, t)$ pa je ustrezna lastna funkcija. Iz enačbe (9.3.7) sledi, **da je *E* polna energija sistema**.

Funkcija stanja $\Phi(\vec{r},t) = \Psi(\vec{r})\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)$ ustreza **ostro določeni** polni energiji sistema.

Pričakovana vrednost polne energije za $\Phi(\vec{r},t)$, $\langle E \rangle$ je zato enaka E:

$$\langle E \rangle = \int \Phi^*(\vec{r},t)\, i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Phi(\vec{r},t)\,\mathrm{d}V = \int E\,\Phi^*\Phi\,\mathrm{d}V = E$$, kjer je $\mathrm{d}V = \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\Phi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}\left[\Psi(\vec{r})\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)\right] =$$

$$= i\hbar\,\Psi(\vec{r})\,\frac{(-iE)}{\hbar}\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) =$$

$$= E\,\Psi(\vec{r})\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) = E\,\Phi(\vec{r},t)$$

upoštevamo: $\int \Phi^*\Phi\,dV = 1$

ali $$\langle E\rangle = \int \Phi^*(\vec{r},t)\,\hat{H}\,\Phi(\vec{r},t)\,\mathrm{d}V = \int E\,\Phi^*\Phi\,d^3\mathrm{d}V = E\,,$$

kjer upoštevamo **Schrödingerjevo enačb** brez časovne odvisnosti :

$$\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]}_{\text{Hamiltonov operator}}\underbrace{\Psi(\vec{r})}_{\text{lastna funkcija}} = \underbrace{E}_{\text{lastna vrednost}}\ \Psi(\vec{r}) \qquad \text{in} \quad \mathrm{d}V = \mathrm{d}x\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z$$

$$\hat{H}\,\Phi(\vec{r},t) = \hat{H}\left[\Psi(\vec{r})\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)\right] =$$

$$= \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\left(\Psi(\vec{r})\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)\right) =$$

$$= \exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)\underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r})\right]\Psi(\vec{r})}_{=E\,\Psi(\vec{r})} =$$

$$= E\,\Psi(\vec{r})\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) = E\,\Phi(\vec{r},t)$$

Prehod iz kvantne mehanike v klasično (Newton-ovo) mehaniko

Ehrenfestovi enačbi (1–D):

$$\frac{\mathrm{d}\langle p_x\rangle}{\mathrm{d}t} = -\left\langle\frac{\partial V}{\partial x}\right\rangle$$

klasično (Newton): $ma_x = \dfrac{\mathrm{d}(mv_x)}{\mathrm{d}t} = \dfrac{\mathrm{d}G_x}{\mathrm{d}t} = F = -\dfrac{\partial V}{\partial x}$

$$\frac{\mathrm{d}\langle x\rangle}{\mathrm{d}t} = m^{-1}\langle p_x\rangle$$

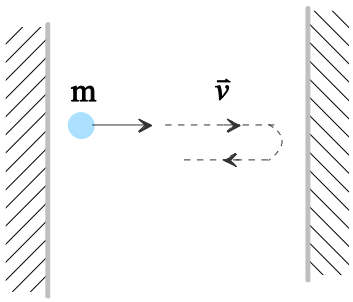
klasično (Newton): $\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \dfrac{1}{m}(mv_x) = m^{-1}G_x$

Prehod k makroskopskim telesom: $\langle x\rangle \to x(t)$

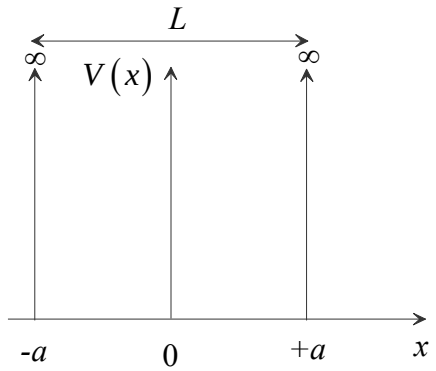
DELEC V NESKONČNI RAVNI POTENCIALNI JAMI

9.4.1 Klasična mehanika

Spekter energij je **zvezen**.



9.4.2 Kvantna mehanika



Potencialna energija: $V(x)=\begin{cases}0, & -a<x<a\\ \infty, & |x|>a\end{cases}$ (9.4.1)

Ker $V\to\infty$ za $|x|>a \Rightarrow \rho=\Psi^*\Psi\equiv 0$ za $|x|>a$

Torej: $\Psi(x)=0$ pri $x=\pm a$

- V področju, kjer $V(x)\equiv 0$ ima Schrödingerjeva enačba brez časovne odvisnosti obliko:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\Psi(x)}{\mathrm{d}x^2}=E\,\Psi(x),\quad \text{oziroma}$$

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}^2\Psi(x)}{\mathrm{d}x^2}=-k^2\,\Psi(x)}\ , \qquad (9.4.2)$$

kjer smo definirali: $k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E$ (9.4.3)

Splošna rešitev enačbe (9.4.2) je:

$$\Psi(x) = A\cos kx + B\sin kx \qquad (9.4.4a)$$

Ker zahtevamo $\Psi(x = \pm a) = 0$, od tod sledi:

$$\boxed{\begin{aligned} A\cos ka &= 0 \\ B\sin ka &= 0 \end{aligned}} \qquad (9.4.4b)$$

Enačbi (9.4.4b) sta hkrati izpolnjeni v dveh primerih:

I. **B = 0, cos ka = 0**

$$k_n = \frac{n\pi}{2a} = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 1, 3, 5, \cdots$$

lastne funkcije: $\Psi_n(x) = A_n \cos k_n x$

$$\int_{-a}^{a} \Psi_n^*(x)\Psi_n(x)\,\mathrm{d}x = 1 \Rightarrow A_n = \frac{1}{\sqrt{a}}$$

$$\boxed{\Psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \cos \frac{n\pi}{2a} x}$$

$$n = 1, 3, 5, \cdots$$

II. **A = 0, sin ka = 0**

$$k_n = \frac{n\pi}{2a} = \frac{n\pi}{L}, \quad n = 2, 4, 6, \cdots$$

lastne funkcije: $\Psi_n(x) = B_n \sin k_n x$

$$B_n = \frac{1}{\sqrt{a}}$$

$$\boxed{\Psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{a}} \sin \frac{n\pi}{2a} x}$$

$$n = 2, 4, 6, \cdots$$

Torej:

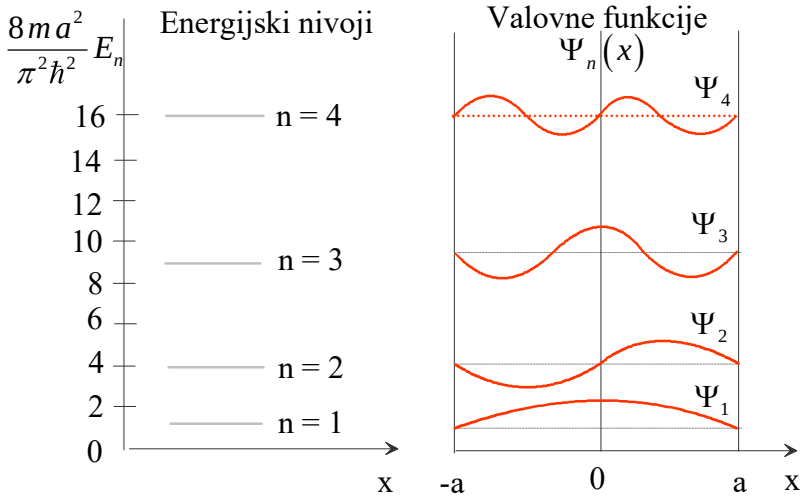
I in II : $k_n = \frac{n\pi}{L}, \quad 1, 2, 3, 4, 5, \cdots$,

kjer smo k_n definirali kot $k_n^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E_n$ (glejte enačbo (9.4.3)), od koder sledi:

$$\boxed{E_n = \frac{k_n^2 \hbar^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2mL^2}, \quad n = 1, 2, 3, 4, \cdots} \qquad (9.4.5)$$

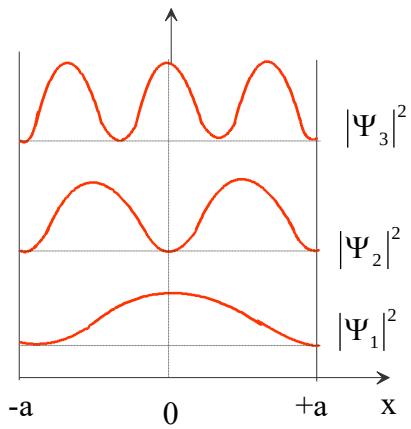
SKLEP: ENERGIJA JE KVANTIZIRANA!

Posledica: **črtasti** spektri izsevane svetlobe!

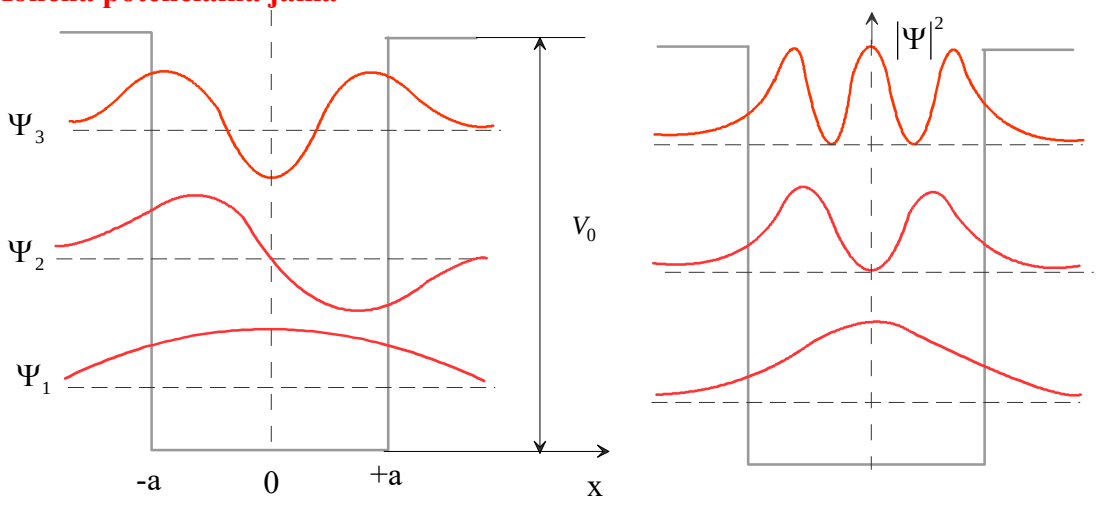


Lastne funkcije so ortogonalne : $\int_{-a}^{+a} \Psi_m^*(x)\Psi_n(x)\mathrm{d}x = 0$, če $n \neq m$

Verjetnostna gostota:



- **Končna potencialna jama**



$$V(x)=\begin{cases}0, -a<x<a\\ V_{0,}\ |x|>a\end{cases}$$

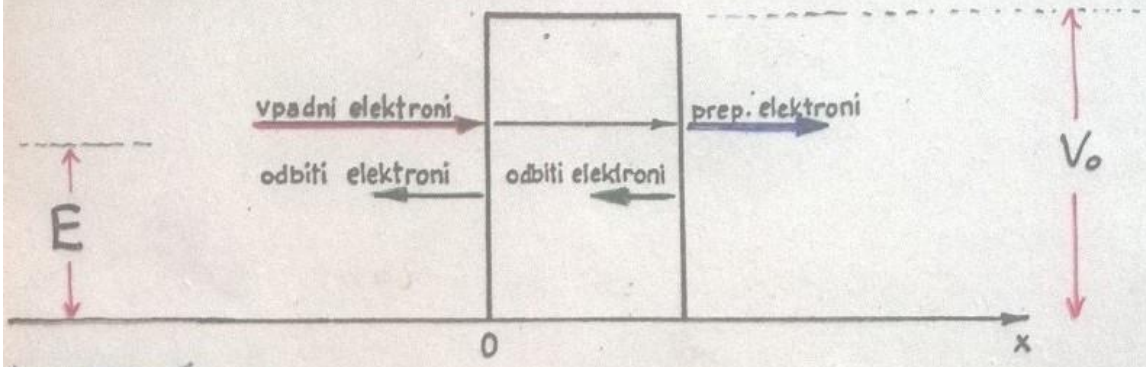
- **Klasična slika:** energijski spekter je **vedno zvezen**

  - če je $\left(\frac{p_x^2}{2m}+V\right) < V_0 \Rightarrow$ je delec vedno **ujet** v potencialni jami
  - najmanjša možna energija je **lahko nič.**

• TUNELSKI POJAV

• Tuneliranje elektronov skozi potencialni hrib

$$\boxed{E < V_0}$$



TUKAJ VELJA:

$$E = \frac{p_x^2}{2m}, \text{ker } V=0$$

CELOTNA ENERGIJA

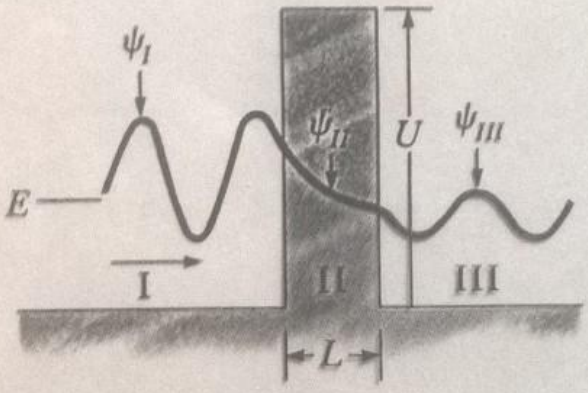
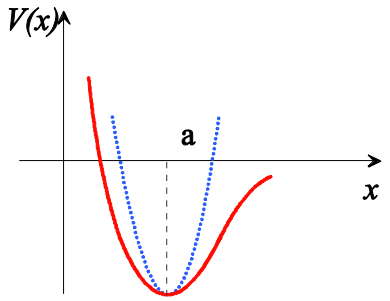


Figure Wave function for a particle incident from the left on a barrier of height *U*. Note that the wave function is sinusoidal in regions I and III but is exponentially decaying in region II.

HARMONSKI OSCILATOR

Potencialna energija:



Razvoj potencialne energije okrog točke x = a:

$$V(x) = V(a) + (x-a)\,V'(a) + \frac{1}{2}(x-a)^2\,V''(a) + \cdots$$

$V'(a)$ je nič ker je minimum

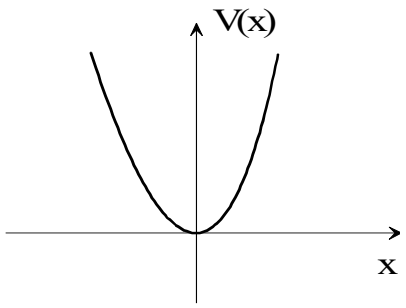
$V''(a)$ je k

$$V(x) \approx V(a) + \frac{1}{2}k(x-a)^2$$ (delec v paraboličnem potencialu)

Izhodišče koordinatnega sistema premaknem v minimum potencialne energije:

Če izberemo: $\left.\begin{array}{l} V(a)=0 \\ in\ \ a=0 \end{array}\right\} \Rightarrow \boxed{V(x)=\frac{1}{2}k\,x^2}$ **Hook-ov zakon**

$$F = -\,dV/dx = -\,kx \;\; ; \;\; ma = -\,kx$$



- Schrödinger-jeva enačba brez časovne odvisnosti za potencialno energijo: $V = \frac{1}{2}k\,x^2$:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2}k\,x^2\Psi(x) = E\,\Psi(x)} \qquad (9.5.1)$$

Uvedemo nove brezdimenzijske spremenljivke:

$$\boxed{\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}} \quad , \tag{9.5.2}$$

kjer je $\omega = \left(\frac{k}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$

$$\boxed{\xi = \alpha x} \quad , \tag{9.5.3}$$

kjer je $\alpha = \left(\frac{mk}{\hbar^2}\right)^{\frac{1}{4}} = \left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{\frac{1}{2}}$

Ob upoštevanju definicij (9.5.2) in 9.5.3) iz enačbe (9.5.1) sledi:

$$\boxed{\frac{d^2\Psi(\xi)}{d\xi^2} + \left(\lambda - \xi^2\right)\Psi(\xi) = 0} \tag{9.5.4}$$

- Asimptotske oblika enačbe (9.5.4) za $|\xi| \to \infty$ $\left(|\xi|^2 >> \lambda\right)$:

$$\frac{d^2\Psi}{d\xi^2} - \xi^2\Psi = 0 \tag{9.5.5}$$

Rešitev enačbe (9.5.5) za $|\xi| \to \infty$ mora biti končna. Nastavek za splošno rešitev enačbe (9.5.5) zato napišemo v obliki:

$$\Psi(\xi) = H(\xi)e^{-\xi^2/2} \quad , \tag{9.5.6}$$

kjer je H neznana funkcija. Nastavek (9.5.6) vstavimo v enačbo (9.5.4). Tako dobimo novo enačbo za $H(\xi)$:

$$\frac{\mathrm{d}^2 H}{\mathrm{d}\xi} - 2\xi\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\xi} + (\lambda - 1)H = 0 \quad , \tag{9.5.7}$$

ki jo imenujemo Hermitova diferencialna enačba.

Rešitev Hermitove diferencialne enačbe so Hermitovi polinomi $H_n(\xi)$, kjer

$$\boxed{\lambda = 2n + 1, \quad n = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \ldots} \tag{9.5.8}$$

Hermitovi polinomi:

$$H_0(\xi)=1$$
$$H_1(\xi)=2\xi$$
$$H_2(\xi)=4\xi^2-2$$
$$H_3(\xi)=8\xi^3-12\xi$$
$$H_4(\xi)=16\xi^4-48\xi^2+12$$

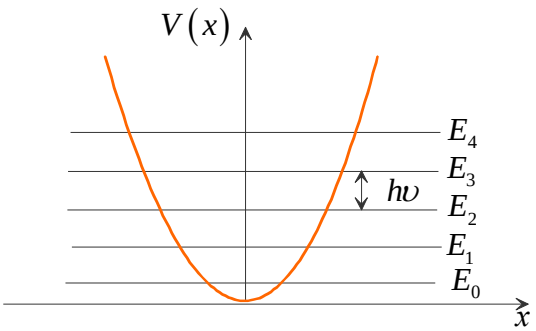
Ob upoštevanju enačbe (9.5.8) in enačbe (9.5.2) sledi:

$$\frac{2E}{\hbar\omega}=2n+1. \qquad (9.5.9)$$

Iz enačbe (9.5.9) pa lahko izrazimo lastne energije:

$$\boxed{E_n=\hbar\omega\left(n+\frac{1}{2}\right),\quad n=0,1,2,3,\ldots}\ , \qquad (9.5.10)$$

kjer $\omega=\sqrt{\frac{k}{m}}$.

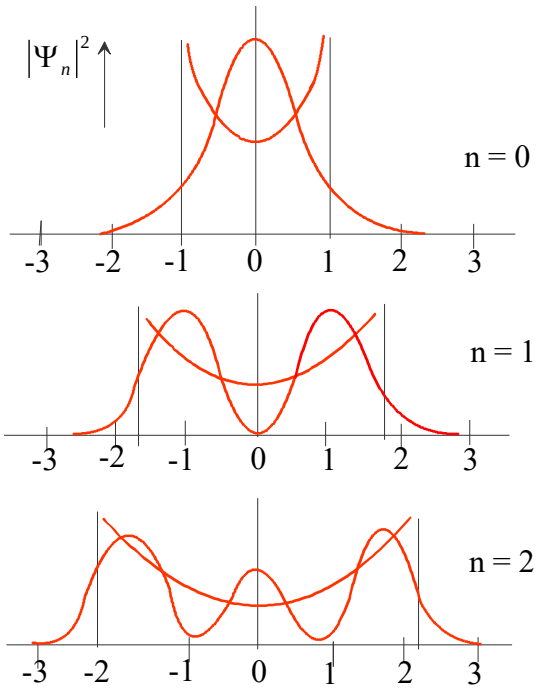


Lastne funkcije so torej: $\Psi_n(\xi)=N_n H_n(\xi)e^{-\xi^2/2},\quad n=0,1,2,3.$ (9.5.11)

Vrednosti normalizacijske konstante N_n določimo iz pogoja $\int_{-\infty}^{+\infty}\Psi_n^*\Psi_n d\xi=1$:

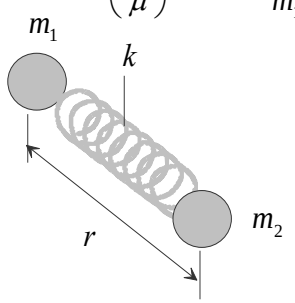
$$\boxed{N_n=\left(\alpha/\sqrt{\pi}\,2^n\,n!\right)^{1/2}} \qquad (9.5.12)$$

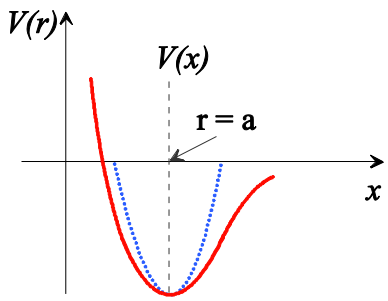
Verjetnostna gostota:



a) **Posplošitev** (dve masi) -primer: 2-atomna molekula, katere atoma sta vezana z efektivno interakcijsko silo, ki jo opišemo v okviru Hookovega zakona z efektivno interakcijsko konstanto *k*:

$$\omega = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$





$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

$\mu \equiv$ reducirana masa

$k \equiv$ integracijska konstanta

$$E_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right), \qquad n = 0, 1, 2, 3$$

Tabela: Osnovne vibracijske frekvence in efektivna interakcijska konstanta za nekatere 2-atomne molekule		
molekula	**frekvenca absorbcije svetlobe za prehod iz stanja n=0 v stanje n=1**	**interakcijska konstanta *k* [N/m]**
HF	8.72×10^{13} Hz	970
HCl	8.66×10^{13} Hz	480
HBr	7.68×10^{13} Hz	410
HI	6.69×10^{13} Hz	320
CO	6.42×10^{13} Hz	1860
NO	5.63×10^{13} Hz	1530

Iz: G. M. Barrows, The Structure of Molecules, New York, W. A. Benjamin, 1963.

VODIKOV ATOM

Vodikov atom se sestoji iz protona z maso $m_p = 1.67 \cdot 10^{-27}$ kg in nabojem $+e_0$ ter elektrona z maso $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$kg in nabojem $-e_0$.

V težiščnem sistemu protona in elektrona je:

$$\vec{r}_T = \frac{m_p \vec{r}_p + m_e \vec{r}_e}{\left(m_p + m_e\right)} = 0, \tag{9.6.1}$$

kjer je $\vec{r}_p$ krajevni vektor iz izhodišča težiščnega koordinatnega sistema do protona in $\vec{r}_e$ krajevni vektor do elektrona. Iz enačbe (9.6.1) sledi:

$$m_p \vec{r}_p + m_e \vec{r}_e = 0 \ . \tag{9.6.2}$$

Enačbo (9.6.2) odvajamo po času:

$$m_p \frac{\mathrm{d}\vec{r}_p}{\mathrm{d}t} + m_e \frac{\mathrm{d}\vec{r}_e}{\mathrm{d}t} = 0 \ , \tag{9.6.3}$$

oziroma:

$$m_p \vec{v}_p + m_e \vec{v}_e = 0, \tag{9.6.4}$$

kjer je $\vec{v}_p = \frac{\mathrm{d}\vec{r}_p}{\mathrm{d}t}$ hitrost protona in $\vec{v}_e = \frac{\mathrm{d}\vec{r}_e}{\mathrm{d}t}$ hitrost elektrona. Iz enačbe (9.6.4) sledi:

$$\vec{v}_p = -\frac{m_e}{m_p} \vec{v}_e . \tag{9.6.5}$$

Ker je $\frac{m_e}{m_p} << 1$ od tod sledi, da je v težiščnem sistemu vodikovega atom (proton in elektron):

$$\left|\vec{v}_p\right| << \left|\vec{v}_e\right| \tag{9.6.6}$$

Zato je tudi kinetična energija protona:

$$W_{k,p} = \frac{1}{2} m_p v_p^2 = \frac{1}{2} m_p \left(\frac{m_e}{m_p} v_e\right)^2 = \frac{1}{2} m_e v_e^2 \left(\frac{m_e}{m_p}\right), \tag{9.6.7}$$

veliko manjša od kinetične energije elektrona:

$$W_{k,e} = \frac{1}{2} m_e v_e^2 , \tag{9.6.8}$$

torej:

$$\frac{1}{2} m_p v_p^2 << \frac{1}{2} m_e v_e^2 . \tag{9.6.9}$$

Na osnovi veljavnosti neenačbe (9.6.9) v Schrödingerjevi enačbi za vodikov atom v prvem približku upoštevamo samo kinetično energijo elektrona. Zato v prvem členu Schrödingerjeve enačbe brez časovne odvisnosti (9.3.6a) za maso *m* vstavimo kar maso elektrona m_e:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2 m_e} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E \, \Psi(\vec{r}) , \tag{9.6.10}$$

kjer je $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ in

$$V(\vec{r}) = \frac{-e_0^2}{4 \pi \varepsilon_0 r} , \tag{9.6.11}$$

elektrostatska potencialna energija elektrona v električnem polju protona, kjer je $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ razdalja med protonom in elektronom. Zaradi veliko večje mase protona m_p od mase elektrona m_e je namreč izhodišče težiščnega koordinatnega sistema praktično kar na mestu protona. Stacionarna Schrödingerjeva enačba (9.6.10) za vodikov atom v resnici rešujemo v sferičnih koordinatah. Po daljšem računu dobimo za lastne vrednosti energije:

$$E_n = -\frac{m_0 e_0^4}{32 \pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -\frac{13.6\,\mathrm{eV}}{\mathrm{n}^2} , \tag{9.6.12}$$

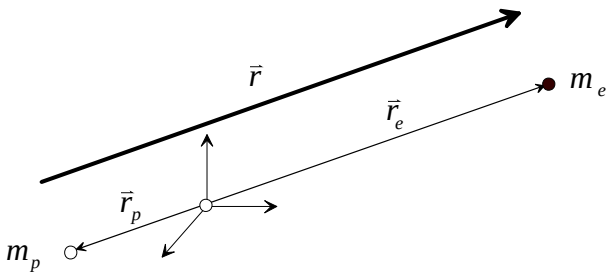
kjer je glavno kvantno število

n = 1, 2, 3, 4, …. (9.6.13)

Enačba (9.6.12) je enačba (8.4.19), ki smo jo uporabili za opis črtastega emisijskega spektra vodikovega atoma.

Izpeljava lastnih energij vodikovega atoma E_n

- težiščni sistem



Definiramo krajevni vektor elektrona glede na proton:

$$\boxed{\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_p} \,. \tag{9.6.14}$$

Iz enačb (9.6.2) in (9.6.14) sledi:

$$\vec{r}_e = \frac{m_p \vec{r}}{m_e + m_p} \,, \tag{9.6.15}$$

$$\vec{r}_p = \frac{-m_e \vec{r}}{m_e + m_p} \,, \tag{9.6.16}$$

Hitrosti elektrona in protona v težiščnem sistemu izrazimo iz gornjih dveh enačb kot:

$$\vec{v}_e = \frac{\mathrm{d}\vec{r}_e}{\mathrm{d}t} = \frac{m_p}{m_e + m_p} \vec{v} \,, \tag{9.6.17}$$

$$\vec{v}_p = \frac{\mathrm{d}\vec{r}_p}{\mathrm{d}t} = -\frac{m_e}{m_e + m_p} \vec{v} \,, \tag{9.6.18}$$

kjer je $\boxed{\vec{v} = \frac{\mathrm{d}\vec{r}}{\mathrm{d}t}}$ (9.6.19)

hitrost elektrona glede na proton.

S pomočjo enačb (9.6.17) in (9.6.18) izrazimo gibalni količini elektrona in protona v težiščnem sistemu v obliki:

$$\vec{p}_e = m_e \vec{v}_e = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \vec{v} = m\vec{v} \equiv \vec{p} \,, \tag{9.6.20}$$

$$\vec{p}_p = m_p \vec{v}_p = -\frac{m_p m_e}{m_e + m_p} \vec{v} = -m\vec{v} \equiv -\vec{p} \,, \tag{9.6.21}$$

kjer smo definirali reducirano maso vodikovega atoma:

$$\boxed{\frac{1}{m} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_P}} \tag{9.6.22}$$

Zapišimo Hamiltonov operator (hamiltonko), kakor imenujemo operator polne energije:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}_p^{\,2}}{2m_p} + \frac{\hat{p}_e^{\,2}}{2m_e} + \hat{V}(\vec{r}) \,, \tag{9.6.23}$$

kjer je potencialna energija $V(\vec{r})$ definirana z enačbo (9.6.11).

Torej:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\underline{p}}^2}{2m_p} + \frac{\hat{\underline{p}}^2}{2m_e} - \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \tag{9.6.24}$$

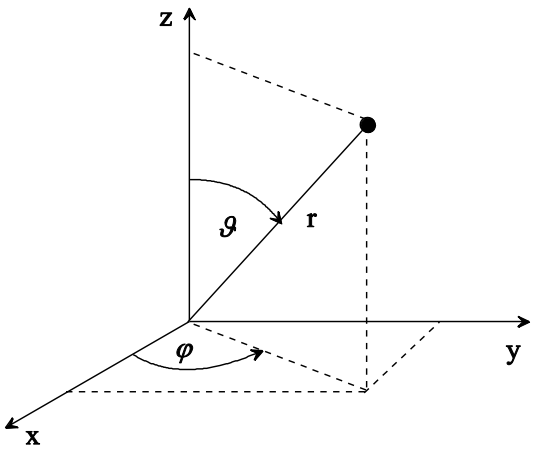
kjer je $\vec{p}$ definiran v enačbi (9.6.20). Ob upoštevanju definicije reducirane mase enačba (9.6.22) enačbo (9.6.24) predelamo v:

$$\hat{H} = \frac{\hat{\underline{p}}^2}{2m} - \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r}, \tag{9.6.25'}$$

kjer je r razdalja med protonom in elektronom. Ob upoštevanju $\hat{\underline{p}} = \left(\frac{\hbar}{i}\right)\nabla$ prepišemo enačbo (9.6.25) v:

$$\boxed{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r}}. \tag{9.6.25}$$

V nadaljevanju uvedemo sferične koordinate:



$x = r\sin\vartheta\cos\varphi$
$y = r\sin\vartheta\sin\varphi$
$z = r\cos\vartheta$

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial\vartheta}, \frac{1}{r\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\varphi}\right)$$

Ob upoštevanju enačbe (9.6.25) zapišemo Schrödingerjevo enačbo brez časovne odvisnosti za vodikov atom v sferičnih koordinatah:

$$\boxed{\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2-\frac{e_0^2}{4\pi\,\varepsilon_0 r}\right)\Psi=E\,\Psi}\,, \tag{9.6.26}$$

kjer je

$$\nabla^2=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\,.$$

Enačbo (9.6.26) poskušamo rešiti z nastavkom:

$$\Psi\left(r,\vartheta,\varphi\right)=R\left(r\right)\cdot Y\left(\vartheta,\varphi\right), \tag{9.6.27}$$

kjer je funkcija *R* odvisna samo od *r*, funkcija Y pa samo od ϑ in φ. Nastavek za rešitev (9.6.27) vstavimo v enačbo (9.6.26):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)Y+\frac{1}{r^2\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right)R+\frac{1}{r^2\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}R\right]-\frac{e_0^2}{4\pi\,\varepsilon_0 r}RY\;=\;E\,RY\;. \tag{9.6.28}$$

Diferencialno enačbo (9.6.28) na obeh straneh enačaja množimo z $-2mr^2/\hbar$ in delimo z RY. Tako dobimo:

$$\frac{1}{R}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{e_0^2}{4\pi\,\varepsilon_0\,r}+E\right)r^2\,R\right]+\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right]=0\,. \tag{9.6.29}$$

Prvi (radikalni) del leve strani enačbe je odvisen samo od spremenljivke *r*, drugi (kotni) del pa samo od ϑ in φ. Ker je njuna vsota konstantna (v našem primeru enaka nič), je lahko enačba (9.6.29) v splošnem izpolnjena le, če sta radialni in kotni del leve strani enačbe (9.6.29) vsak posebej konstantna. Označimo ustrezno konstanto z $\ell\left(\ell+1\right)$, torej:

$$\frac{1}{R}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right)+\frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{e_0^2}{4\pi\,\varepsilon_0\,r}+E\right)r^2\,R\right]=\ell\left(\ell+1\right)\,, \tag{9.6.30}$$

$$\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial Y}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 Y}{\partial\varphi^2}\right]=-\ell\left(\ell+1\right). \tag{9.6.31}$$

Najprej bomo reševali radialni del enačbe (9.6.29), torej enačbo (9.6.30). Enačbo (9.6.30) množimo s funkcijo *R* in izvedemo parcialni odvod po *r* v prvem členu:

$$r^2\frac{\partial^2 R}{\partial r^2}+2r\frac{\partial R}{\partial r}+\frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{e_0^2}{4\pi\,\varepsilon_0 r}+E\right)r^2R=R\,\ell\left(\ell+1\right)$$

in delimo z r^2:

$$\frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}r^2}+\frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}+\left[\frac{2m}{\hbar^2}\left(\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0 r}+E\right)-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}\right]R=0\ , \tag{9.6.32}$$

kjer smo parcialne odvode nadomestili z navadnimi odvodi saj je funkcija R odvisna samo od r. Enačbo (9.6.32) delimo z $-8mE/\hbar^2$:

$$\frac{\hbar^2}{-8mE}\left(\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}r^2}+\frac{2}{r}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\left[-\frac{1}{4}+\frac{2m}{\hbar^2}\frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{\hbar}{r(-8mE)^{1/2}}\frac{\hbar}{(-8mE)^{1/2}}-\frac{\ell(\ell+1)}{\left(\frac{-8mE}{\hbar^2}\right)r^2}\right]R=0\ . \tag{9.6.33}$$

Ob upoštevanju definicije:

$$\boxed{\rho=r\left(\frac{-8mE}{\hbar^2}\right)^{1/2}}\ , \tag{9.6.34}$$

lahko enačbo (9.6.33) prepišemo v obliko:

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}\rho^2}+\frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\rho}+\left[-\frac{1}{4}+\frac{n}{\rho}-\frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right]R=0}\ , \tag{9.6.35}$$

kjer smo definirali:

$$n=\left(\frac{-me_0^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2E}\right)^{1/2}\ , \tag{9.6.36}$$

Oziroma

$$E=-\frac{me_0^4}{32\pi^2\varepsilon_0^2\hbar^2n^2} \tag{9.6.37}$$

V nadaljevanju najprej pogledamo rešitve enačbe (9.6.35) za velike vrednosti ρ, to je za velike oddaljenosti elektrona od protona. V limiti $\rho\to\infty$ lahko člene z $\frac{1}{\rho}$ in $\frac{1}{\rho^2}$ zanemarimo in zapišemo enačbo (9.6.35) v obliki:

$$\frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}\rho^2}-\frac{1}{4}R=0\ . \tag{9.6.38}$$

Rešitev enačbe (9.6.38) iščemo z nastavkom

$$R = e^{s\rho},$$

ki ga vstavimo v enačbo (9.6.38):

$$s^2 e^{s\rho} - \frac{1}{4} e^{s\rho} = 0,$$

od koder sledi:

$$s^2 - \frac{1}{4} = 0,$$

oziroma $s = \pm \frac{1}{2}$. Splošno rešitev enačbe (9.6.38) zato zapišemo v obliki:

$$R = A e^{\rho/2} + B e^{-\rho/2}.$$

Zahtevamo, da je funkcija za velike ρ končna, od koder sledi $A = 0$, torej:

$$\boxed{R = B e^{-\rho/2}}. \tag{9.6.39}$$

V limiti $\rho \to 0$ obdržimo v enačbi (9.6.35) le odvode in člen, ki je sorazmeren z $1/\rho^2$:

$$\frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} R = 0. \tag{9.6.40}$$

Rešitev enačbe (9.6.40) iščemo z nastavkom:

$$R = \rho^s, \tag{9.6.41}$$

torej:

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\rho} = s\,\rho^{s-1},$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}\rho^2} = s(s-1)\rho^{s-2}.$$

Vstavimo gornji nastavek za funkcijo R in njene odvode v enačbo (9.6.40):

$$s(s-1)\rho^{s-2} + \frac{2}{\rho} s\rho^{s-1} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\rho^s = 0,$$

od koder sledi:

$$\rho^{s-2}\left[s(s-1)+2s-\ell(\ell+1)\right]=0,$$

oziroma:

$$\rho^{s-2}\left[s^2+s-\ell(\ell+1)\right]=0,$$

od koder sledi:

$$s^2+s-\ell(\ell+1)=0,$$

oziroma:

$$s(s+1)=\ell(\ell+1)\ . \tag{9.6.42}$$

Rešitvi enačbe (9.6.42) sta:

$$s=\ell \quad \text{in} \quad s=-\ell-1. \tag{9.6.43}$$

Splošna rešitev enačbe (9.6.40) je torej:

$$R=A\rho^{\ell}+B\rho^{-\ell-1}. \tag{9.6.44}$$

Ker mora biti R za $\rho \to 0$ končna, od tod sledi $B = 0$, oziroma:

$$\boxed{R=A\rho^{\ell}}. \tag{9.6.45}$$

Na osnovi limitnih rešitev (9.6.39) in (9.6.45) napišemo nastavek za splošno rešitev enačbe (9.6.35) v obliki:

$$\boxed{R(\rho)=e^{-\rho/2}\rho^{\ell}w(\rho)}, \tag{9.6.46}$$

kjer je w neznana funkcija ρ.

Nastavek za rešitev (9.6.46) odvajamo po ρ:

$$\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\rho}=e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{\ell}\left[-\frac{1}{2}w+\ell\rho^{-1}w+w'\right], \tag{9.6.47}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2R}{\mathrm{d}\rho^2}=&-\frac{1}{2}e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{\ell}\left[-\frac{1}{2}w+\ell\rho^{-1}w+w'\right]+e^{-\frac{\rho}{2}}\ell\rho^{\ell-1}\left[-\frac{1}{2}w+\ell\rho^{-1}w+w'\right]+\\&+e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{\ell}\left[-\frac{1}{2}w'-\ell\rho^{-2}w+\ell\rho^{-1}w'+w''\right],\end{aligned} \tag{9.6.48}$$

kjer je $w' = \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}\rho}$ in $w'' = \frac{\mathrm{d}^2 w}{\mathrm{d}\rho^2}$. Izraze (9.6.46) – (9.6.48) vstavimo v enačbo (9.6.35):

$$\frac{\mathrm{d}^2 R}{\mathrm{d}\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}\rho} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{n}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] R = 0$$

in dobimo:

$$w'' e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^{\ell} + w' e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^{\ell} \left[-1 + \frac{2\ell}{\rho} + \frac{2}{\rho} \right] + w e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^{\ell} \left[-\frac{\ell}{\rho} - \frac{1}{\rho} + \frac{\ell^2 - \ell + 2\ell}{\rho^2} + \frac{n}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \right] = 0 \tag{9.6.49}$$

Iz enačbe (9.6.49) sledi:

$$\boxed{\rho w'' + w' \left[-\rho + 2(\ell+1) \right] + w \left[-(\ell+1) + n \right] = 0} \tag{9.6.50}$$

Enačbo (9.6.50) rešujemo z nastavkom:

$$w = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k , \quad a_0 \neq 0 . \tag{9.6.51}$$

Nastavek (9.6.51) vstavimo v enačbo (9.6.50) in izračunamo faktorje pred členi ρ^k:

$$\rho w'' \to \rho \left(a_{k+1} \rho^{k+1} \right)'' = \rho a_{k+1} (k+1) k \rho^{k-1} = a_{k+1} k (k+1) \rho^k ,$$

$$-\rho w' \to -\rho \left(a_k \rho^k \right)' = -\rho a_k k \rho^{k-1} = -a_k k \rho^k ,$$

$$2(\ell+1) w' \to 2(\ell+1) \left(a_{k+1} \rho^{k+1} \right)' = 2(\ell+1) a_{k+1} (k+1) \rho^k .$$

Na osnovi gornjih izrazov vidimo, da je faktor pred ρ^k enak

$$a_{k+1} k (k+1) - a_k k + 2(\ell+1) a_{k+1} (k+1) + a_k \left[-(\ell+1) + n \right].$$

Ker je na desni strani enačbe (9.6.50) ničla, morajo biti v splošnem vsi faktorji pred ρ^k na levi strani enačbe (9.6.50) nič, če hočemo, da je nastavek (9.6.51) vedno rešitev.

Torej:

$$a_{k+1} k (k+1) - a_k k + 2(\ell+1) a_{k+1} (k+1) + a_k \left[-(\ell+1) + n \right] = 0 , \tag{9.6.52}$$

Iz enačbe (9.6.52) sledi:

$$a_{k+1} \left[k(k+1) + 2(\ell+1)(k+1) \right] = a_k \left[k + (\ell+1) - n \right] . \tag{9.6.53}$$

oziroma:

$$\frac{a_{k+1}}{a_k}=\frac{k+(\ell+1)-n}{(k+1)(k+2\ell+2)}\,. \tag{9.6.53}$$

Poglejmo limito $\frac{a_{k+1}}{a_k}$ za velike vrednosti k:

$$\lim_{k\to\infty}\frac{a_{k+1}}{a_k}=\lim_{k\to\infty}\frac{1+\frac{\ell+1-n}{k}}{(k+1)\left(1+\frac{2\ell+2}{k}\right)}=\frac{1}{k+1}\,. \tag{9.6.54}$$

Za primerjavo poglejmo razvoj eksponentne funkcije e^{ρ}:

$$e^{\rho}=1+\frac{\rho}{1!}+\frac{\rho^2}{2!}+\frac{\rho^3}{3!}+\cdots=\sum_{k=0}^{\infty}\frac{\rho^k}{k!}=\sum_{k=0}^{\infty}b_k\rho^k\,, \tag{9.6.55a}$$

kjer je:

$$b_k=\frac{1}{k!}\quad. \tag{9.6.55b}$$

Vidimo, da velja:

$$\frac{b_{k+1}}{b_k}=\frac{k!}{(k+1)!}=\frac{1}{k+1}\quad. \tag{9.6.55c}$$

Iz primerjav enačb (9.6.51) in (9.6.55a) ter primerjave enačb (9.6.54) in (9.6.55c) vidimo, da je rešitev w (enačba (9.6.51)) v limiti $k\to\infty$ eksponentna funkcija. Torej:

$$w=e^{\rho}\ \text{ za }\ k\to\infty\,, \tag{9.6.56}$$

oziroma (glejte enačbo (9.6.46)):

$$R=e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{\ell}w=e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{\ell}e^{\rho}=e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{\ell}\ \text{ za } k\to\infty\ . \tag{9.6.57}$$

Rešitev (9.6.57) v limiti velikih $\rho\to\infty$ divergira, kar fizikalno ni smiselno, saj mora biti valovna funkcija končna. Zato moramo v neskončni vrsti za funkcijo w (enačba (9.6.51)) obdržati le končno število členov:

$$w=\sum_{k=0}^{N}a_k\,\rho^k\,, \tag{9.6.57a}$$

saj gre člen $e^{-\frac{\rho}{2}}$ v funkciji $R(\rho)$ (enačba (9.6.46)) v limiti $\rho \to \infty$ hitreje proti nič kot vsak polinom. Na ta način bo funkcija *R* tudi v limiti $\rho \to \infty$ končna. Na osnovi povedanega za funkcijo $R(\rho)$ (enačba (9.6.46)) predpostavljamo:

$$R(\rho) \sim e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^{\ell} \left\{ \sum_{k=0}^{N} a_k \rho^k \right\}. \tag{9.6.58}$$

Funkcijo (9.6.58) v limiti $\rho \to \infty$ ne divergira.

V izrazu (9.6.57a) smo torej predpostavili, da ima vrsta za funkcijo *w* le N členov, zato mora biti $a_{N+1} = 0$. Iz enačbe (9.6.53) sledi:

$$\frac{a_{N+1}}{a_N} = \frac{N+\ell+1-n}{(N+1)(N+2\ell+2)}, \tag{9.6.59}$$

od tod pa ob upoštevanju $a_{n+1} = 0$:

$$N+\ell+1-n = 0, \tag{9.6.60}$$

oziroma:

$$\boxed{n = N+\ell+1}. \tag{9.6.61}$$

Ker je $N \geq 0$ iz (9.6.60) sledi:

$$N = n-\ell-1 \geq 0,$$

oziroma:

$$\boxed{\ell \leq n-1} \tag{9.6.62}$$

V nadaljevanju iščemo koeficiente a_k v izrazu (9.6.57a). Enačbo (9.6.50) zapišemo v obliki:

$$\boxed{\rho w'' + w'[-\rho + p + 1] + w[q - p] = 0}, \tag{9.6.63}$$

kjer smo definirali:

$$p = 2\ell + 1, \tag{9.6.64a}$$
$$q = \ell + n. \tag{9.6.64b}$$

Za posebni primer $p = 0$ preide diferencialna enačba (9.6.63) v Laguerrovo diferencialno enačbo (glejte Kreyszig, 1993)

$$\rho w'' + (1-\rho) w' + q w = 0 \ , \tag{9.6.65}$$

katere rešitve predstavljajo Laguerrovi polinomi:

$$w = L_q(\rho) = \frac{e^{\rho}}{q!} \frac{\mathrm{d}^q}{\mathrm{d}\rho^q} \left[e^{-\rho} \rho^q \right], \tag{9.6.66a}$$

kjer je q = 1,2, …., $\frac{\mathrm{d}^q}{\mathrm{d}\rho^q}$ pa predstavlja q-ti odvod po ρ - ju. Laguerrovi polinomi torej rešijo diferencialno enačbo (9.6.65):

$$\left[\rho \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} + (1-\rho) \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} + q \right] L_q = 0 \, . \tag{9.6.66b}$$

Diferencialno enačbo (9.6.66b) odvajamo na obeh straneh enačaja po ρ - ju:

$$\left[1 \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} + \rho \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^3} + (-1) \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} + (1-\rho) \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} + q \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} \right] L_q = 0 \, ,$$

oziroma:

$$\left[\rho \frac{\mathrm{d}^3}{\mathrm{d}\rho^3} + (2-\rho) \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} + (q-1) \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} \right] L_q = 0 \, .$$

Če enačbo (9.6.66b) p-krat odvajamo po ρ-ju dobimo:

$$\left[\rho \frac{\mathrm{d}^{p+2}}{\mathrm{d}\rho^{p+2}} + (p+1-\rho) \frac{\mathrm{d}^{\rho+1}}{\mathrm{d}\rho^{\rho+1}} + (q-p) \frac{\mathrm{d}^{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}\rho^{p}} \right] L_q = 0 \tag{9.6.67}$$

Enačbo (9.6.67) zapišemo v obliki:

$$\left[\rho \frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2} + (p+1-\rho) \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho} + (q-p) \right] \frac{\mathrm{d}^{\mathrm{p}}}{\mathrm{d}\rho^{p}} L_q = 0 \, . \tag{9.6.68}$$

Iz primerjave enačb (9.6.63) in (9.6.68) vidimo, da lahko rešitev diferencialne enačbe (9.6.63) zapišemo kot:

$$\boxed{w \equiv L_{q-p}^{p}(\rho) = (-1)^{p} \frac{\mathrm{d}^{p}}{\mathrm{d}\rho^{\mathrm{p}}} L_q(\rho)} \, . \tag{9.6.69}$$

V nadaljevanju eksplicitno zapišemo Laguerrove polinome (enačba (9.6.66))

$$L_q(\rho)=\frac{e^{\rho}}{q!}\frac{\mathrm{d}^q}{\mathrm{d}\rho^q}\left(e^{-\rho}\rho^q\right)$$

v obliki vrste tako, da izvršimo odvode po ρ-ju:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\rho}\left(e^{-\rho}\rho^q\right)=-e^{-\rho}\rho^q+e^{-\rho}q\rho^{q-1},$$

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\rho^2}\left(e^{-\rho}\rho^q\right)=e^{-\rho}\rho^q-2e^{-\rho}q\rho^{q-1}+e^{-\rho}q(q-1)\rho^{q-2},$$

$$\frac{\mathrm{d}^3}{\mathrm{d}\rho^3}\left(e^{-\rho}\rho^q\right)=-e^{-\rho}\rho^q+3e^{-\rho}q\rho^{q-1}-3e^{-\rho}q(q-1)\rho^{q-2}+e^{-\rho}q(q-1)(q-2)\rho^{q-3},$$

$$\frac{\mathrm{d}^q}{\mathrm{d}\rho^q}\left(e^{-\rho}\rho^q\right)=\sum_{m=0}^{q}C_q^m\,e^{-\rho}\rho^{q-m}(-1)^m\,q(q-1)\,\cdots(q-m+1), \tag{9.6.70}$$

kjer je C_q^m binomski koeficient:

$$C_q^m=\frac{q(q-1)\cdots(q-m+1)}{m!}=\frac{q!}{m!(q-m)!}. \tag{9.6.71}$$

Izraz (9.6.70) predelamo v:

$$\frac{\mathrm{d}^q}{\mathrm{d}\rho^q}\left(e^{-\rho}\rho^q\right)=\sum_{m=0}^{q}C_q^m\,e^{-\rho}\rho^{q-m}\frac{q!}{(q-m)!}(-1)^m,$$

oziroma:

$$\frac{\mathrm{d}^q}{\mathrm{d}\rho^q}\left(e^{-\rho}\rho^q\right)=\sum_{m=0}^{q}C_q^m\,e^{-\rho}(-1)^m\frac{\rho^m q!}{m!}, \tag{9.6.72}$$

kjer smo upoštevali:

$C_q^m = C_q^{q-m}$ (glejte enačbo (9.6.71) .

Laguerove polinome (enačba (9.6.66a)) lahko tako zapišemo v obliki:

$$L_q(\rho)=\frac{e^{\rho}}{q!}\sum_{m=0}^{q}C_q^m\,e^{-\rho}(-1)^m\frac{\rho^m q!}{m!},$$

oziroma:

$$L_q(\rho)=\sum_{m=0}^{q} C_q^m (-1)^m \frac{\rho^m}{m!}=\sum_{m=0}^{q}\frac{q!}{(q-m)!\ m!}\frac{(-1)^m \rho^m}{m!}\,. \tag{9.6.73}$$

Zapišimo še enačbo (9.6.69):

$$\begin{aligned} w=L_{q-p}^{p}(\rho)&=(-1)^p \frac{\mathrm{d}^p}{\mathrm{d}\rho^p} L_q(\rho)=(-1)^p \frac{\mathrm{d}^p}{\mathrm{d}\rho^p}\left\{\sum_{m=0}^{q}\frac{q!(-1)^m}{(q-m)!\ m!\ m!}\rho^m\right\}= \\ &=(-1)^p \sum_{m=0}^{q}\frac{q!(-1)^m\, m(m-1)\cdots(m-p+1)}{(q-m)!\ m!\ m!}\rho^{m-p}\,. \end{aligned} \tag{9.6.74}$$

Uvedemo novo spremenljivko:

$k=m-p \;\Rightarrow\; m=p+k\,.$

Torej:

$$w=L_{q-p}^{p}(\rho)=(-1)^p \sum_{k=0}^{q-p}\frac{q!(-1)^{k+p}(k+p)\cdots(k+1)}{(q-p-k)!(k+p)!(k+p)!}\frac{k!}{k!}\rho^k=\sum_{k=0}^{q-p}\frac{(-1)^{k+p}\,q!}{(q-p-k)!(k+p)!k!}\rho^k\,. \tag{9.6.75}$$

Upoštevamo še enačbi (9.6.64a) in (9.6.64b):

$p=2\ell+1, \qquad q=\ell+n$

od koder sledi:

$$q-p=n-\ell-1, \tag{9.6.76}$$

torej:

$$w=L_{n-l-1}^{2\ell+1}(\rho)=\sum_{k=0}^{n-\ell-1}\frac{(-1)^k(\ell+n)!}{(n-\ell-1-k)!(2\ell+1+k)!k!}\rho^k\,. \tag{9.6.77}$$

Izraz za pridružene Laguerrove polinome (9.6.77) predstavlja polinom $(n-\ell-1)$ stopnje. Na osnovi izraza (9.6.77) lahko sedaj končno zapišemo tudi koeficiente v izrazu (9.6.57a):

$$\boxed{w=\sum_{k=0}^{N} a_k\,\rho^k}\,, \tag{9.6.57a}$$

$$\boxed{a_k=\frac{(-1)^k(\ell+n)!}{(n-\ell-1-k)!(2\ell+1+k)!k!}}\,, \tag{9.6.78}$$

kjer je v skladu z (enačbo (9.6.61)

$N = n - \ell - 1.$

Za ilustracijo zapišimo še nekaj vrednosti $L_{n-l-1}^{2\ell+1}$:

$\ell = 0, \quad n = 1: \quad L_0^1(\rho) = 1$,
$\ell = 0, \quad n = 2: \quad L_1^1(\rho) = 2 - \rho$,
$\ell = 1, \quad n = 2: \quad L_0^3(\rho) = 1$,
$\ell = 0, \quad n = 3: \quad L_2^1(\rho) = \frac{1}{2}\left(\rho^2 - 6\rho + 6\right)$,

Še enkrat zapišimo tudi energijo vodikovega atoma (enačba (9.6.37):

$$\boxed{E_n = -\frac{m e_0^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2 n^2}}, \tag{9.6.79}$$

kjer je n = 1,2,3, ... in (enačba (9.6.23):

$$\boxed{\frac{1}{m} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p}},$$

kjer je m_e masa elektrona in m_p masa protona.

Vrnimo se sedaj k radialnemu delu valovne funkcije za vodikov atom:

$$R_{n\ell} \sim e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^\ell w \ , \tag{9.6.58}$$

kjer je *w* definirana z enačbo (9.6.77). Radialni del valovne funkcije normiramo s predpisom:

$$\int_0^\infty \Re_{n\ell}^2 r^2 \, \mathrm{d}r = 1 \ , \tag{9.6.80}$$

kjer je v funkciji

$$\Re_{n\ell} = N_{n\ell} R_{n\ell}, \tag{9.6.81}$$

$N_{n\ell}$ normalitacijska konstanta. V integralu (9.6.80) vzamemo za infinitezimalni element prostora $\mathrm{d}V = 4\pi r^2 \mathrm{d}r$, kjer smo konstanto 4π skrili v $N_{n\ell}$ (glejte Bransden in Joachein, 2000)

$$\boxed{\Re_{n\ell} = \left[\left(\frac{2}{n a_m}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n(n+\ell)!}\right]^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^\ell L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(\rho)}, \tag{9.6.82}$$

kjer je

$$a_m = \left(\frac{m_e}{m}\right) a_0 = 1.005\, a_0 \tag{9.6.83}$$

modificirani Bohrov radij, a_0 pa (prvi) Bohrov radij:

$$a_0 = \frac{4\pi\, \varepsilon_0 \hbar^2}{e_0\, m_e} = 0.0529\,\text{nm} \ . \tag{9.6.84}$$

Iz zvez (9.6.34) in (9.6.79) sledi:

$$\boxed{\rho = \frac{2\,r}{n\,a_m}} \tag{9.6.85}$$

Za ilustracijo zapišimo nekaj primerov funkcij $\Re_{n\ell}$:

$$\Re_{10}(r) = 2\, a_m^{-\frac{3}{2}}\, e^{-\frac{r}{a_m}} ,$$

$$\Re_{20}(r) = \frac{1}{\sqrt{2}}\, a_m^{-\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{r}{2\,a_m}\right) e^{-\frac{r}{2a_m}} ,$$

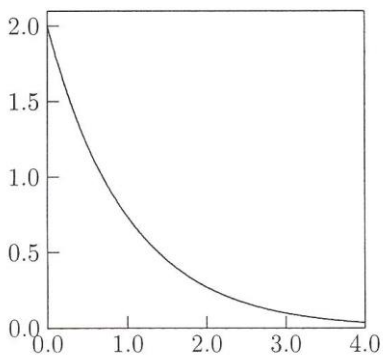
$$\Re_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\, a_m^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{r}{a_m}\right) e^{-\frac{r}{2a_m}} .$$

Na osnovi enačbe (9.6.80) definiramo radialno verjetnostno gostoto kot:

$$D_{n\ell}(r) = \Re_{n\ell}^2\, r^2 . \tag{9.6.86}$$

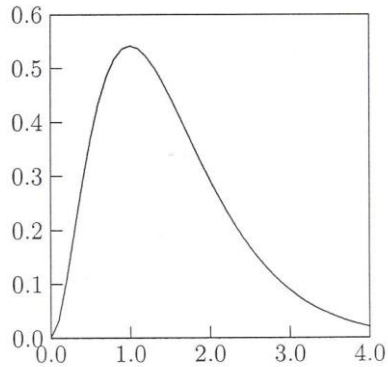
Sledeče tri slike prikazujejo odvisnost radialnega dela lastne funkcije vodikovega atoma $\Re_{n\ell}$ in radialne verjetnostne gostote $D_{n\ell}(r) = \Re_{n\ell}^2\, r^2$ od normalizirane oddaljenosti med protonom in elektronom v vodikovem atomu (r/a_m).

$\Re_{10}$



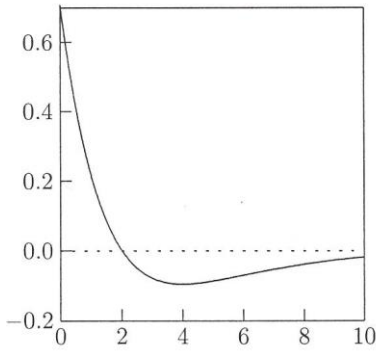
r/a_m

$r^2\,\Re_{10}^2$



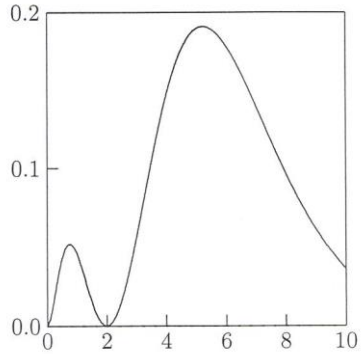
r/a_m

$\Re_{20}$



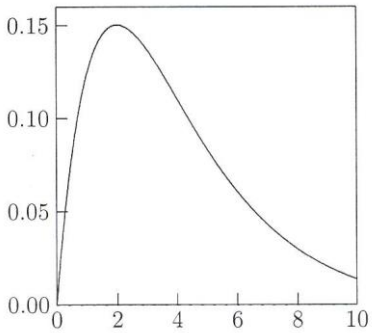
r/a_m

$r^2\,\Re_{20}^2$



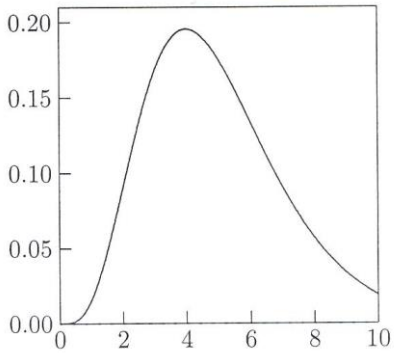
r/a_m

$\Re_{21}$



r/a_m

$r^2\,\Re_{21}^2$



r/a_m

Iz enačbe (9.6.62) vidimo, da je največja možna vrednost $\ell = n-1$. Za $\ell = n-1$ $(n = \ell + 1)$ je $L_{n-l-1}^{2\ell+1}$ neodvisna od ρ, od koder sledi, da je za $\ell = n-1$:

$$\Re_{n,n-1} \sim \rho^{n-1} e^{-\frac{\rho}{2}} . \tag{9.6.87}$$

Ustrezna vrednost radialne verjetnostne gostote $D_{n,n-1}(r)$ je zato:

$$D_{n,n-1}(r) \sim r^2\,\Re_{n\ell}^2 \sim r^2\,\rho^{2(n-1)}\,e^{-\rho} \sim r^2\,r^{2(n-1)} \exp\left(-\frac{2r}{n\,a_m}\right) = r^{2n} \exp\left(-\frac{2r}{n\,a_m}\right) \tag{9.6.88}$$

Verjetnostna gostota $D_{n,n-1}$ ima maksimum pri:

$$\frac{\mathrm{d}\,D_{n,n-1}(r)}{\mathrm{d}\,r} \sim 2\,n\,r^{2n-1}\exp\left(-\frac{2\,r}{n\,a_m}\right) - \frac{r^{2n}\,2}{n\,a_m}\exp\left(-\frac{2\,r}{n\,a_m}\right) = 0 \ ,$$

oziroma

$$\left(2\,n\,r^{2n-1} - \frac{2\,r^{2n}}{n\,a_m}\right) \cdot \exp\left(-\frac{2\,r}{n\,a_m}\right) = 0\,, \tag{9.6.89}$$

od koder sledi:

$$\boxed{r = a_m\,n^2} \tag{9.6.90}$$

Vrednost $r = a_m\,n^2$ ustreza maksimumu radialne verjetnosti gostote $D_{n,n-1}$, torej je to najverjetnejša razdalja med protonom in elektronom v vodikovem atomu za $\ell = n-1$. Vidimo, da $r = a_m\,n^2$ narašča s kvadratom glavnega kvantnega števila n. Podoben rezultat je dobil že Niels Bohr leta 1913. S to razliko seveda, da je $r = a_m\,n^2$ pri Bohru točno določena razdalja med protonom in elektronom, v zgornji izpeljavi pa le najverjetnejša razdalja med protonom in elektronom v vodikovem atomu.

ENERGIJSKI PASOVI V KRISTALIH

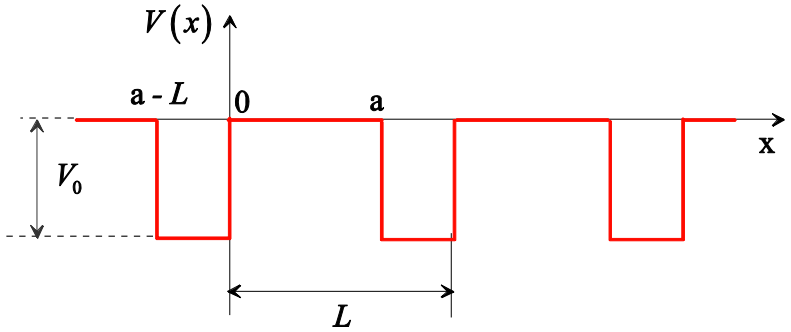
Zaradi enostavnosti se bomo omejili na periodični Krönig – Penney-ev potencial.

- periodična potencialna energija **elektrona** v kristalu (1 – dimenzionalni primer):

$$\boxed{V(x+L)=V(x)}$$

v jami: $V(x)=-V_0$

med jamami: $V(x)=0$



Slika 9.7.1: Periodična potencialna energija s pravokotnimi odseki, imenovana Krönig – Penney-ev potencial. Perioda ima dolžino L (Brensden & Joachim, 2000).

Schödingerjeva enačba $(-V_0 < E < 0)$:

v jami: $$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\Psi(x)}{\mathrm{d}x^2}-V_0\Psi=E\Psi, \qquad (9.7.1a)$$

med jamami: $$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\mathrm{d}^2\Psi(x)}{\mathrm{d}x^2}=E\Psi \quad . \qquad (9.7.1b)$$

V nadaljevanju uvedemo novi spremenljivki:

$$\beta^2=\frac{2m}{\hbar^2}(V_0+E) \quad \text{in} \quad \alpha^2=-\frac{2m}{\hbar^2}E,$$

tako, da enačbi (1a) in (1b) preideta v:

v jami: $$\frac{\mathrm{d}^2\Psi(x)}{\mathrm{d}x^2}+\beta^2\Psi(x)=0, \qquad (9.7.2a)$$

med jamami: $$\frac{\mathrm{d}^2\Psi(x)}{\mathrm{d}x^2}-\alpha^2\Psi(x)=0. \qquad (9.7.2b)$$

- Rešitev enačb (2a) in (2b) iščemo z nastavkom (Blochov teorem):

$$\boxed{\Psi(x)=e^{ikx}u_k(x)} \qquad (9.7.3)$$

  - k je realen
  - $u_k(x)$ je **periodična** funkcija s periodo *L*, kjer je *L* perioda kristala

Enačba (9.7.3) upošteva, da elektron v kristalni mreži ne pripada samo enemu izbranemu atomu, pač pa je verjetnost, da ga najdemo v bližini kateregakoli atoma v kristalni mreži **enaka**.

Zapišemo rešitev enačb (9.7.2a) in (9.7.2b) v področju **ene celice v kristalu (a-*L* < x < a):**

v jami: $\Psi = Ae^{i\beta x} + Be^{-i\beta x}, \quad a-L<x<0$, (9.7.3'a)

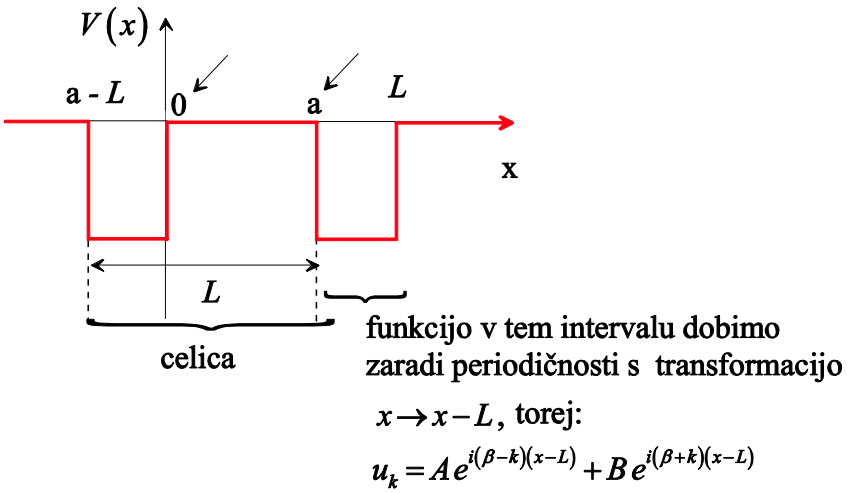
izven jame: $\Psi = Ce^{\alpha x} + De^{-\alpha x}, \quad 0<x<a$. (9.7.3'b)

Iz enačb (9.7.3), (9.7.3'a) in (9.7.3'b) sledi:

v jami: $u_k = Ae^{i(\beta-k)x} + Be^{-i(\beta+k)x}, \quad a-L<x<0$, (9.7.3a)

izven jame: $u_k = Ce^{(\alpha-ik)x} + De^{-(\alpha+ik)x}, \quad 0<x<a$. (9.7.3b)

- **Dodatna zahteva:** zveznost Ψ in Ψ' na obeh robovih vsake potencialne jame,



torej zveznost Ψ in prvega odvoda Ψ' (oziroma u_k in u_k') pri **x = a – *L*** in **x = 0**. Iz zahteve po zveznosti u_k in prvega odvoda u_k' pri x = 0, to je na desnem robu potencialne jame, dobimo:

A + B = C + D, (9.7.4a)

$.i(\beta-k)A - i(\beta+k)B = (\alpha-ik)C - (\alpha+ik)D$. (9.7.4b)

Iz zahteve po zveznosti u_k in $u_k^{'}$ pri levem robu potencialne jame $x = a - L$ dobimo:

$$Ae^{-i(\beta-k)b}+Be^{i(\beta+k)b}=Ce^{(\alpha-ik)a}+De^{-(\alpha+ik)a} \quad , \tag{9.7.5a}$$

$$i(\beta-k)Ae^{-i(\beta-k)b}-i(\beta+k)Be^{i(\beta+k)b}=(\alpha-ik)Ce^{(\alpha-ik)a}-(\alpha+ik)De^{(\alpha+ik)a} \quad , \tag{9.7.5b}$$

kjer $b = L\text{-}a$.

Enačbe (9.7.4a), (9.7.4b), (9.7.5a) in (9.7.5b) so štiri homogene enačbe za A, B, C in D. Pogoj za netrivialno rešitev tega sistema enačb je $\det(\underline{S})=0$:

$$\boxed{\left[\left(\alpha^2-\beta^2\right)/2\alpha\beta\right]\sinh(\alpha a)\sin(\beta b)+\cosh(\alpha a)\cos(\beta b)=\cos(kL)} \quad , \tag{9.7.6}$$

kjer smo predpostavili $-V_0<E<0$, kar ustreza vezanim stanjem..

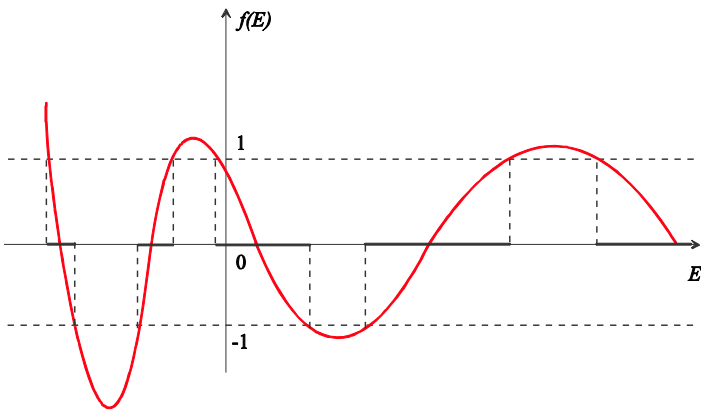
Enačba (9.7.6) velja prav tako tudi za primer, ko je E > 0, kjer $\alpha^2=-\dfrac{2m}{\hbar^2}E<0$, torej: $\alpha=i\alpha'$ in zato:

$$\boxed{\left[-\left(\alpha'^2+\beta^2\right)/2\alpha'\beta\right]\sin(\alpha' a)\sin(\beta b)+\cos(\alpha' a)\cos(\beta b)=\cos(kL)} \tag{9.7.7}$$

- Enačbo (9.7.6) zapišemo v obliki:

$$\boxed{f(E)=\cos(kL)} \tag{9.7.8}$$

Ker je $|\cos(kL)|\leq 1 \Rightarrow |f(E)|\leq 1$ za vse vrednosti parametrov modela (glejte sliko 9.7.2).

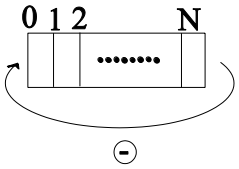


Slika (9.7.2): Odvisnost *f(E)*, ki predstavlja levo stran enačbe (6), kot funkcija energije E. Temne črte na abscisni osi označujejo dovoljene vrednosti *E*, ki ustrezajo prevodnim pasovom. Prevodni pasovi so ločeni s prepovedanimi energijskimi pasovi področja *E*, ki niso označena s temnimi črtami.

- **Vrednosti *k*-jev (število energijskih nivojev)**

Zapišemo periodični robni pogoj za cel sistem v obliki (glejte še sliko 9.7.1):

$$\boxed{\Psi(x=0)=\Psi(x=NL)} \tag{9.7.9}$$



Ob upoštevanju $\Psi = e^{ikx} u_k(x)$ iz zgornjega pogoja (9.7.9) sledi:

$$e^0 u_k(x=0) = e^{ikNL} u_k(x=NL). \tag{9.7.10a}$$

Ob upoštevanju $u_k(x)=u_k(x+L)$, torej tudi $u_k(x=0)=u_k(x=NL)$
iz enačbe (9.7.10a) sledi $e^0 = e^{ikNL}$, torej: (9.7.10b)

$$e^{ikNL} = \cos(kNL) + \sin(kNL) = 1 \tag{9.7.10}$$

Iz enačbe (9.7.10) pa sledi:

$\boxed{kNL = n\,2\pi}$, n = 0, ± 1, ± 2...

Torej: $\boxed{k = \dfrac{2n\pi}{NL}}$, n = 0, ± 1, ± 2, . . .

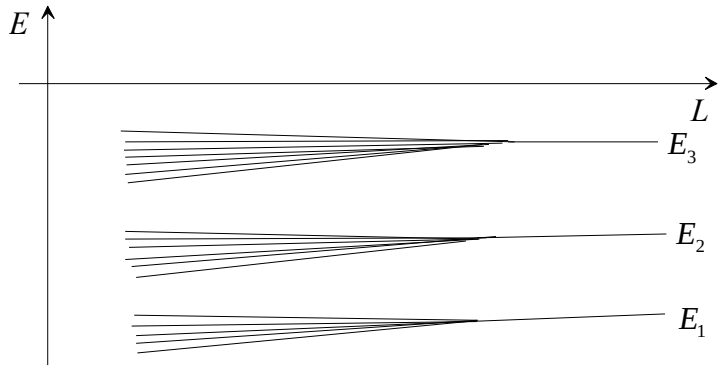
Zaradi periodičnosti funkcij se torej E ne spremeni, če $k \rightarrow k + n\dfrac{2\pi}{L}$.

Torej katerikoli interval k-ja širine $\dfrac{2\pi}{L}$ zadostuje za našo obravnavo.

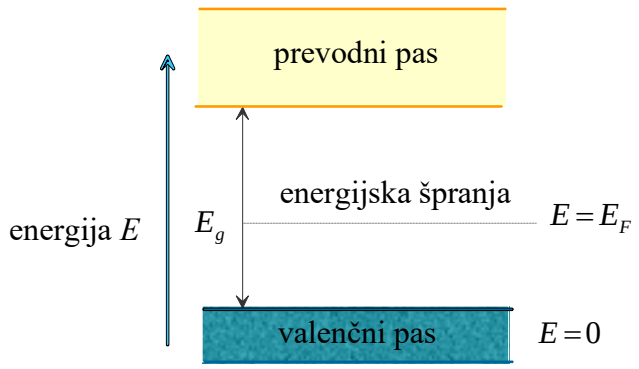
Izberemo $\boxed{-\dfrac{\pi}{L} < k < \dfrac{\pi}{L}}$ N dovoljenih vrednosti za k (oziroma E) , kjer je N število atomov v kristalu

Znotraj energijskih pasov (slika 9.7.2) za izbrano vrednost *k*-ja v intervalu $-\dfrac{\pi}{L} < k < \dfrac{\pi}{L}$ izračunamo ustrezno energijo nivoja iz enačbe (9.7.8).

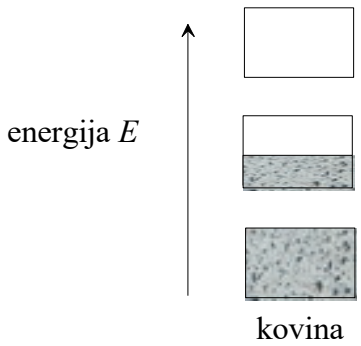
- **Diskusija:** ko se razdalja med potencialnimi jamami L povečuje (glejte še sliko 9.7.1), se energijski pasovi za $-V_0 < E < 0$ ožajo. V limiti $L \to \infty$ se skrčijo v diskretne energijske nivoje izoliranih končnih potencialnih jam.



- **Izolator:** izolator ima pri absolutni temperaturi T = 0 K zapolnjen valenčni pas in prazen prevodni pas. Fermijev nivo leži nekje vmes med obema pasovoma, velikost $E_g \approx 10\,\mathrm{eV}$.



- **Kovina:** zasedenost energijskih nivojev v kovini.



- **Polprevodniki:** v polprevodnikih se elektroni vzbudijo iz zgornjega valenčnega pasu v dno prevodnega pasu.

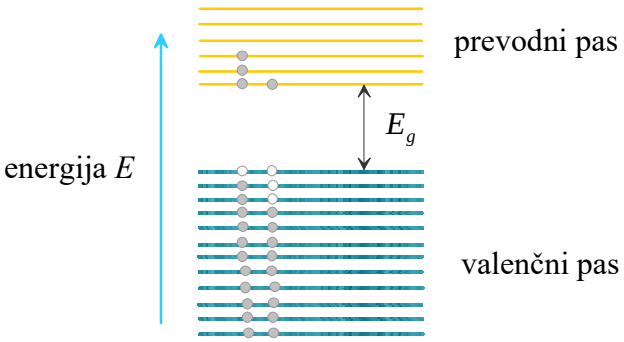
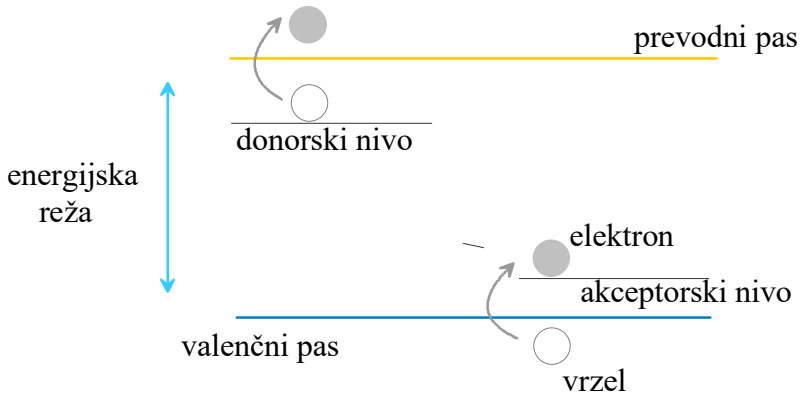


Tabela: Širina energijske špranje E_g za nekaj polprevodnikov*		
Kristal	E_g (eV)	
	0 K	300 K
Si	1.17	1.14
Ge	0.744	0.67
InP	1.42	1.35
GaP	2.32	2.26
GaAs	1.52	1.43
CdS	2.582	2.42
CdTe	1.607	1.45
Zno	3.436	3.2
ZnS	3.91	3.6
*Podatki so vzeti iz: C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 5th ed., New York, John Wiley & Sons, 1976.		



Slika 9.7.3: Dopiran polprevodnik z donorskimi in akceptorskimi nivoji.

Literatura

R.A. Serwaj in J.W. Jewett: Physics for Scientisticts and Engineers with Modern Physics, Saunders Golden Sunburst Series, Philadelphia, vsakokratna nova izdaja.

L. Solymar in D. Walsh: Lectures on the Electrical Properties of Materials, Clarendon Press, Oxford, 1970.

J. Strnad: Fizika (1., 2. in 3. del), DMFA Slovenije, Ljubljana, vsakokratna nova izdaja.

R. Kladnik: Visokošolska fizika (2. in 3. del.), DZS, Ljubljana, 1992.

B.H. Bransden, C.J. Joachain: Quantum Mechanics, Pearson-Prentice Hall, London, 2000.

S. Poberaj: Fizika snovi, Založba FE, Ljubljana, 1976.

E. Kreyszig: Advanced Engineering Mathematics, Wiley, New York, 1993.

G.B. Arfken and H.J. Weber: Mathematical Methods. for Physicists, Academic Press, San Diego, vsakokratna nova izdaja.