

## Sprejemljive valovne funkcije

$\Psi$  zvezna, ker verjetnost za detekcijo  $|\Psi|^2 \Delta x$  ne sme nezvezno »skakati« od ene točke do druge. Ker Schrödingerjeva enačba vsebuje drugi odvod  $\Psi''$ , mora biti tudi prvi odvod  $\Psi'$  zvezen.

**Izjema:** Ko gre  $V \rightarrow \infty$  (potencialna jama) je lahko  $\Psi'$  nezvezen,  $\Psi$  pa je se vedno zvezna.

## Stacionarna stanja

Separacija krajevnih in časovnih koordinat je ključna za rešitev Schrödingerjeve enačbe in nas neposredno pripelje do pojma stacionarnih stanj.

Rešitve iščemo s produktnim nastavkom/produktno valovno funkcijo:

$$\Psi(x, t) = \psi(x)f(t)$$

To damo v NSE:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} f + V\psi f = i\hbar\psi \frac{df}{dt}$$

Delimo z  $\psi f$  (kar lahko ker imamo običajne odvode):

$$\frac{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi}{\psi} = \frac{i\hbar \frac{df}{dt}}{f} \equiv \Lambda$$

Tako smo dobili levo stran odvisno samo od  $x$  in desno samo od  $t$ , ki sta enaki  $\Lambda$ , ki je separacijska konstanta.

$$i\hbar \frac{df}{dt} = \Lambda f \quad (1) \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V\psi = \Lambda\psi \quad (2)$$

Rešitev za (1) dobimo kot:

$$f(t) = e^{-\frac{i\Lambda t}{\hbar}} = \cos \frac{\Lambda}{\hbar} t - i \sin \frac{\Lambda}{\hbar} t$$

Iz tega vidimo, da je  $\omega = \frac{\Lambda}{\hbar}$  in da velja  $E = \hbar\omega = \Lambda$

Da dobimo stacionarno stanje rešimo se (2) in dobimo **Stacionarno Schrödingerjevo enačbo:**

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

Produktna rešitev  $\Psi = \psi f$  je veljavna rešitev NSE ob pogoju, da je  $\psi$  rešitev SSE!

**Lastna vrednost energije:** dovoljena vrednost energije  $E$

**Lastna funkcija:** pripadajoča valovna funkcija  $\psi$

Tako smo dobili **Stacionarno stanje sistema:**

$$|\Psi(x, t)|^2 = |\psi(x)|^2; \quad \Psi = \psi e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$$

Torej stanje je stacionarno, ker verjetnostni vidik ustrezne valovne funkcije (ne pa valovna funkcija sama) niso odvisen od časa

## Neskončna potencialna jama

### Lastne funkcije

Delec ima samo kinetično energije saj je  $V = 0 \Rightarrow E = T$ . Delec ne more iz jame (tudi kvantno ne), zato imamo robna pogoja  $\psi(0) = 0$  in  $\psi(a) = 0$ . Rešimo NSE:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi$$
$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2} \Rightarrow \frac{d^2\psi}{dx^2} = -k^2\psi$$

Rešitve so  $\psi(x) = A \sin kx + B \cos kx$ . Iz robnih pogojev:

$$\psi(0) = 0 \Rightarrow B = 0$$
$$\psi(a) = 0 \Rightarrow \psi(a) = A \sin ka = 0 \Rightarrow k_n = \frac{n\pi}{a}, n = 1, 2, 3, \dots$$

Iz normalizacije lahko dobimo se  $A$ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_n^*(x)\psi_n(x)dx = \int_0^a |A_n|^2 \sin^2\left(\frac{n\pi x}{a}\right) dx = 1 \Rightarrow A = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Torej so **lastne funkcije**:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a}; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{ce } x \in [0, a]$$
$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \begin{cases} \cos \frac{n\pi x}{a}; & n \text{ lih} \\ \sin \frac{n\pi x}{a}; & n \text{ sod} \end{cases}$$

### Energija

Nabor lastnih energij delca z maso  $m$  v neskončni potencialni jami s sirino  $a$  (energijski spekter):

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{m} = n^2 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} = n^2 E_1; \quad n \geq 1$$

### Ortonormiranost

Lastne funkcije  $\psi_n(x)$  so **ortonormirane**:

$$\int_0^a \psi_n^*(x)\psi_m(x)dx = \delta_{m,n} = \begin{cases} 1; & m = n \\ 0; & m \neq n \end{cases}$$

### Lastnosti lastnik funkcij

Ker so  $\psi_n(x)$  **ortonormirane**, lahko katerokoli valovno funkcijo razvijemo po lastnih funkcijah energije:

$$\Psi(x, 0) = \sum_n c_n \psi_n(x)$$

## Časovni razvoj

Izvedemo tudi, kako se bo s časom spreminjala  $\Psi(x, t)$ :

$$\Psi(x, t) = \sum_n c_n \psi_n(x) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$$

*Npr. za Potencialno jamo*

$$\int_0^a \psi_m(x) \psi(x, 0) dx = \sum_n c_n \int_0^a \psi_m(x) \psi_n(x) dx = \sum_n c_n \delta_{m,n} = c_m$$

*Svarilo*

Za prosti delec (ravni val) so lastna stanja energije tudi lastna stanja gibalne količine. V potencialni jami to ne velja:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi x}{a} = \frac{1}{2i} \sqrt{\frac{2}{a}} (e^{ik_n x} - e^{-ik_n x})$$

Vidimo, da je eno lastno stanje energije superpozicija dveh lastnih stanj gibalne količine.

## Linearni harmonski oscilator (LHO)

Tu imamo delec ujet v harmonski potencial  $V(x) = \frac{1}{2} kx^2$ . Klasično, kot da bi imeli delec z maso  $m$  na vzmeti s koeficientom  $k$ .

*Klasična predstava*

$$V(x) = \frac{1}{2} kx^2 \rightarrow F = -\frac{dV}{dx} = -kx \text{ (Hooke)}$$

$$m\ddot{x} = -kx \rightarrow x(t) = x_0 \cos(\omega_0 t + \phi); \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$v(t) = \dot{x}(t) = -\omega_0 x_0 \sin(\omega_0 t + \phi)$$

Celotna energija je:

$$E = T + V = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} k x^2 = \frac{1}{2} m x_0^2 \omega_0^2 \sin^2(\omega_0 t + \phi) + \frac{1}{2} k x_0^2 \cos^2(\omega_0 t + \phi) = \frac{1}{2} k x_0^2$$

Toliko kot smo dali na začetku noter energije z začetnim odmikom.

$$v(x) = \sqrt{\frac{2}{m} \left( E - \frac{1}{2} k x^2 \right)} = \sqrt{\frac{k}{m} (x_0^2 - x^2)} \quad f(x) = \frac{1}{m \sqrt{x_0^2 - x^2}}$$

Vidimo, da je klasično gibanje vedno omejeno na  $-x_0 \leq x \leq x_0$

*Kvantna obravnava*

Resimo SSE:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V(x) \psi = E \psi; \quad V(x) = \frac{1}{2} k x^2$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2m}{\hbar} \left( \frac{k^2 x^2}{2} - E \right) \psi = \frac{mk}{\hbar^2} \left( x^2 - \frac{2E}{k} \right) \psi$$

$$\frac{\hbar}{\sqrt{mk}} \frac{d^2\psi}{dx^2} = \left( \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} x^2 - \frac{2E}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}} \right) \psi$$

Radi bi brez dimenzijsko obliko enačb:  $\xi^2 = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} x^2$   $\lambda = \frac{2E}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}} = \frac{2E}{\hbar\omega_0}$ :

$$\Rightarrow \frac{d^2\psi}{d\xi^2} (\xi^2 - \lambda) \psi \quad \psi = \psi(\xi)$$

Klasičen delec je omejen na  $|x| \leq x_0$ , v novih spremenljivkah to pomeni:

$$\xi_{max}^2 = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} x_0^2 = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar} \frac{2E}{k} = \frac{2E}{\hbar\omega_0} = \lambda$$

Obnašanje rešitve je očitno ključno odvisno od predznaka  $\xi^2 - \lambda$ :

$\xi^2 < \lambda \Rightarrow \psi$  drug predznak kot  $\psi''$  (**dovoljeno območje**)

$\xi^2 > \lambda \Rightarrow \psi$  isti predznak kot  $\psi''$  (**klasično prepovedano območje**)

Vidimo, da ima kvantni problem neničelno rešitev v klasičnem območju. Imamo neničelno verjetnost, da delec detektiramo tam, kjer ga klasično ne najdemo nikoli.

### Valovna funkcija

Rešitev na pol uganem s pričakovanjem zelo hitrega padanja proti  $\pm\infty$ . Poskusimo z:

$$\psi(\xi) = e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad \psi'(\xi) = -\xi e^{-\frac{\xi^2}{2}} \quad \psi''(\xi) = -\xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{2}} - e^{-\frac{\xi^2}{2}} = (\xi^2 - 1) e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

To izpolni SSE, če velja:

$$\lambda_0 = 1 \quad E_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2} \lambda_0 = \frac{\hbar\omega_0}{2}$$

To je **energija osnovnega stanja LHO**. Celotno valovno funkcijo zapišemo:

$$\Psi_0(x, t) = \left( \frac{m\omega_0}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{m\omega_0 x^2}{2\hbar}} e^{-\frac{iE_0 t}{\hbar}} = \psi_0(x) e^{\frac{iEt}{\hbar}}$$

Torej valovna funkcija za osnovno stanje LHO je **Gaussovka**. Če bi s tem ugibanjem nadaljevali:

$$\psi(\xi) = p(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

Torej imamo vedno Gaussovko pomnoženo s nekim polinomom stopnje n. Dobili bi:

$$\psi_n(x) = \left( \frac{m\omega_0}{\pi\hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{1}{2^n n!}} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}$$

kjer so  $H_n(\xi)$  Hermitovi polinomi.

## Energija

Za energijo dobimo, da linearno narašča. Vsi prehodi so ekvidistančni. Imamo neničelno energijo, ko je delec v osnovnem stanju.

$$E_n = \frac{\hbar\omega_0}{2} \lambda_n = \hbar\omega_0 \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

## Pričakovane vrednosti

Iz verjetnosti vemo:

$$\langle A \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x, t) \hat{A} \Psi(x, t) dx$$

## Operator gibalne količine

Dobimo ga tako, da izračunamo:

$$\langle p \rangle = m \frac{d}{dt} \langle x \rangle = m \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* x \Psi dx = m \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dt} (\Psi^* x \Psi) dx$$

Odvode  $\Psi^*$ ,  $\Psi$  dobimo iz NSE:

$$= \dots = \frac{i\hbar}{2} \left( \Psi^* x \frac{\partial \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi^*}{\partial x} x \Psi + \Psi^* \Psi \right) \Big|_{-\infty}^{\infty} - i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial x} dx$$

Prvi člen ti mora biti 0 ko gre  $x \rightarrow \pm\infty$ . Tako dobimo **operator gibalne količine**:

$$\hat{p} = i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$$

## Operator kinetične energije

Iz  $\hat{p}$  lahko dobimo **operator kinetične energije**. Vemo:

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} \Rightarrow \hat{T} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

## Operator cele energije

$$E = T + V \quad \text{oz.} \quad \langle E \rangle = \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle + \langle V \rangle$$

Izračunamo po definiciji:

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \left[ -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right] \Psi dx$$

Iz NSE pa vemo, da je srednji »operator« enak  $\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$ . Torej dobimo **operator cele energije**:

$$\hat{E} = \hat{H} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \quad \langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi dx$$

Pričakovana energija v stacionarnih stanjih

Vemo da velja:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_n}{\partial t} = E_n \Psi_n; \quad \Psi_n = \psi_n(x) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$$

Torej:

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right] \Psi dx = E_n \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \Psi dx = E_n$$

Podobno:

$$\langle E^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \left[ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \right]^2 \Psi dx = E_n^2$$

Iz tega sledi, da je **nedoločnost energije nič!**

$$(\delta E)^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = 0$$

To je zaradi tega, ker smo verjetnostno gostoto kompletno delokalizirali v času (nimamo časovne odvisnosti). Zgleda kot:  $\delta E = 0$ ,  $\delta t = \infty$ . Kasneje bomo videli, da strogo stacionarnih stanj ne more biti, sicer sistemi ne bi sevali.

Razvoj energije po lastnih stanjih/Meritev energije

Denimo, da imamo  $\psi(x)$ , ki ni lastno stanje energije. Lahko ga razvijemo po lastnih stanjih:

$$\psi(x) = \sum_n c_n \psi_n(x)$$

Sedaj lahko izračunamo pričakovano vrednost energije:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \int \psi^* \hat{H} \psi dx = \sum_{m,n} c_m^* c_n \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \hat{H} \psi_n dx = \sum_{m,n} c_m^* c_n E_n \int_{-\infty}^{\infty} \psi_m^* \psi_n dx = \sum_{m,n} c_m^* c_n E_n \delta_{m,n} \\ &= \sum_n |c_n|^2 E_n \end{aligned}$$

Pri katerikoli posamezni meritvi lahko izmerimo samo eno od lastnih vrednosti Hamiltonovega operatorja. Verjetnost, da delcu v stanju  $\psi$  zmerimo  $n$ -to lastno vrednost energije podaja:

$$|c_n|^2$$

Število vozlov

$N$ -to lastno energijsko stanje ima  $N - 1$  vozlov. (Pazi  $N = n + 1$  za  $\infty$  jamo in  $N = n$  za LHO)

Vpliv globine/višine potenciala na amplitudo valovne funkcije

Ce imamo v stopničastem potencialu. Tam kjer je manj potenciala je  $T$  večja torej sinus hitreje oscilira. Kar se spremeni, ko naletimo na spremembo v potencialu je  $k$ .

**Ce  $k$  naraste (več energije) amplituda pade.**

## Odboj na potencialni stopnici

Delec ima  $E > V_0$ . Imamo dve območji, ki imata različna  $k$ :

Pri  $x < 0$  imamo vsoto vpadnega in odbitega vala:

$$\psi_1 = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}; \quad k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$

Pri  $x > 0$  pa imamo samo prepusteni val:

$$\psi_2 = Ce^{ik_2x}; \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}$$

Pogoj je, da zvezno zlepiamo ti dve valovni funkciji, torej:

$$\psi_1(0) = \psi_2(0) \quad \psi_1'(0) = \psi_2'(0)$$

S tema robnima pogojema lahko izračunamo  $B$  in  $C$ , ki ju izrazimo z  $A$  (ki ga navežemo na električni tok).

**Odbojnost** definiramo kot razmerje odbite in vpadne gostote toka:

$$R = \frac{j_1}{j_0} = \frac{\left|\frac{B}{A}\right|^2 k_1}{k_1} = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2}\right)^2$$

**Prepustnost** pa kot razmerje prepuščenega in vpadnega toka:

$$T = \frac{j_2}{j_0} = \frac{\left|\frac{C}{A}\right|^2 k_2}{k_1} = \frac{4k_1 k_2}{(k_1 + k_2)^2}$$

Seveda velja  $R + T = 1$

### Svarilo

Čeprav imamo  $E > V_0$  imamo neničelno odbojnost!

Se bolj pretresljivo, velikost  $R$  je odvisna od  $k_1 - k_2$  ampak ni vazno  $k_1 > k_2$  ali  $k_2 > k_1$ . Torej tudi stopnica **navzdol** povzroči enako odbojnost kot navzgor.

Delec ima zdaj  $E < V_0$ . Klasično bi se vse odbilo. Kvantno se pa ne.

Za  $x > 0$  zapisemo:

$$\psi_2(x) = Ce^{ik_2x} = Ce^{-\kappa x}; \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} = i \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} = i \kappa \in \mathbb{C}$$

**Verjetnostna gostota, da najdemo delec v klasično prepovedanem območju, kjer je njegova kinetična energija negativna je različna od nič!**

Val prodre v klasično prepovedano območje, a se ves odbije. Te negativne energije ne moremo zaznati zaradi Heisenbergovega principa.

## Potencialna plast

Zdaj zlepiamo zvezno valove na dveh mestih. Podobno imamo več začetnih pogojev. Vse spet izrazimo z  $A$  ker bomo tako ali tako iskali samo razmerja. Dobimo izraz za **prepustnost**:

$$T = \frac{j_2}{j_0} = \left| \frac{F}{A} \right|^2 = \left[ 1 + \left( \frac{k_1^2 - k_2^2}{2k_1 k_2} \right)^2 \sin^2(ka) \right]^{-1}$$

Spomni se tisto nihajočo odvisnost »asimptotično« proti 1.

### Tunelski pojav

Potencialna plast, kjer imamo  $E < V_0$ . Klasično bi pričakovali, da se vsi delci odbijejo. Kvantno rata  $k_2$  spet imaginaren in se nas izraz za prepustnost spremeni v:

$$T = \left| \frac{F}{A} \right|^2 = \left[ 1 + \left( \frac{k_1^2 + \kappa^2}{2k_1 \kappa} \right) \sinh^2(\kappa a) \right]^{-1}$$

Delci prehajajo skozi plast -> **Tunelski pojav**.

### Kvantna mehanika v 3D

$$\Psi(x, t) \rightarrow \Psi(x, y, z, t) = \Psi(\vec{r}, t)$$

$$\psi(x) \rightarrow \psi(\vec{r})$$

$$dx \rightarrow dx dy dz = dV \text{ ali } r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$\int \Psi^* \Psi dV = 1$$

$$\hat{p} = i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \rightarrow \vec{\hat{p}} = i\hbar \nabla$$

$$\hat{T} \rightarrow -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2$$

**NSE:**

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

**SSE:**

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

Prosti delec

$$\Psi(\vec{r}, t) = A e^{i(k_x x + k_y y + k_z z - \omega t)} = A e^{i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}$$

Lastne vrednosti gibalne količine so po analogiji iz 1D:

$$p_\alpha = \hbar k_\alpha; \quad \alpha = \{x, y, z\}$$

Ravni val je tudi lastno stanje energije, z lastno vrednostjo:

$$E = \hbar \omega = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\vec{p}^2}{2m}$$

Neskončna potencialna jama v 3D

Recimo, da imamo kocko z  $\infty$  visokimi »zidovi«:  $V(\vec{r}) = \begin{cases} 0; & 0 < x, y, z < a \\ \infty; & \text{sicer} \end{cases}$

Rešujemo SSE:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) = E\psi$$



Uganemo:  $\psi(x, y, z) = A \sin k_x x \sin k_y y \sin k_z z$

Prvi robni pogoj nam je »ubil« kosinuse. Drugi nam pa da  $k_\alpha = \frac{n_\alpha \pi}{a}$

Tako dobimo **energijo**:

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Tu prvič srečamo **Degeneracijo**. To je ko imajo stanja z različnimi valovnimi funkcijami enako energijo. Degeneracija je vedno povezana s simetrijo fizikalnega sistema. (Recimo tu če spremenimo, da so stranice  $a, b, c$  namesto  $a, a, a$  zlomimo simetrijo in s tem degeneracijo)

### Harmonski oscilator v 3D

Rešujemo SSE:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{2} k(x^2 + y^2 + z^2) = E \psi$$

Robni pogoj:  $\psi(x, y, z \rightarrow \pm\infty) \rightarrow 0$  rešitev iščemo kot produktni nastavek  $\psi = u(x)v(y)w(z)$

Po podobnem postopku kot za 1D pridemo do rezultata, da je to samo »vsota« treh 1D LHO:

$$E_{n_x n_y n_z} = \hbar \omega \left( n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 + \frac{3}{2} \right); \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

### Nedoločenost in komutatorji operatorjev

Zanima nas povezava med produktom nedoločenosti dveh količin komutatorjem ustreznih operatorjev.

Komutator definiramo kot:

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}$$

Ce operatorje **ne** komutirata, **ne** obstaja stanje, v katerem bi bili vrednosti obeh količin ostro določeni. Splošno:

$$\Delta A \Delta B \geq \frac{1}{2} |\langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle|$$

### Kvantizacija vrtilne količine

**Klasično:**  $\vec{\Gamma} = \vec{r} \times \vec{p} = (yp_z - zp_y, zp_x - xp_z, xp_y - yp_x)$

**Kvantno:** Operator vrtilne količine označimo  $\vec{\hat{L}}$ :

$$\hat{L}(\hat{L}_x, \hat{L}_y, \hat{L}_z) = -i\hbar \left( y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y}, z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z}, x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Poglejmo komutator:

$$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] = i\hbar \hat{L}_z$$

Podobno dobimo za vse ostale komponente. Torej, komponente tirne vrtilne količine med seboj ne komutirajo, kar pomeni, da ne obstaja stanje, ki bi bilo lastno stanje vseh treh hkrati.

Poglejmo se velikost vrtilne količine:

$$\vec{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

Ta **pa komutira** z vsemi komponentami. Torej **hkrati lahko poiščemo lastne vrednosti/stanja**  $\vec{L}^2$  in  $\hat{L}_z$  (običajna izbira).

## Rotator

Kot dve masi, ki krožita okoli skupnega težišča. Orientacijo »rocke« med njima podamo v krogelnih koordinatah s polarnim kotom  $\theta$  in azimutalnim  $\phi$ . Gledamo samo rotacijo (odstranimo gibanje težišča) in upoštevamo reducirano maso:

$$\mu = \frac{m + M}{mM}$$

Stanje tega rotatorja opišemo s funkcijo  $\psi(\theta, \phi)$ . Zanimajo nas lastne funkcije operatorja  $\vec{L}^2$  in  $\hat{L}_z$ .

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= -i\hbar \left( -\sin\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \cos\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ \hat{L}_y &= -i\hbar \left( \cos\phi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\phi \frac{\partial}{\partial\phi} \right) \\ \hat{L}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi}\end{aligned}$$

Velikost pa:

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \cot\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right)$$

Ce pogledamo komutator:

$$[\hat{\phi}, \hat{L}_z] = i\hbar$$

Vidimo, da ni mogoče ostro določiti  $\phi$  in  $\hat{L}_z$ . V lastnem stanju operatorja  $\hat{L}_z$  je  $\delta L_z = 0$ ,  $\phi$  pa je popolnoma nedoločen. To pomeni, da ničesar ne moremo povedati o  $L_x$  in  $L_y$ .

## Lastne funkcije in lastne vrednosti $\hat{L}_z$

$\hat{L}_z$  deluje samo na  $\phi$ , zato mora biti:

$$\hat{L}_z \Phi(\phi) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\phi} \Phi = L_z \Phi$$

Rešitve so očitno oblike:

$$\Phi(\phi) = A e^{im\phi}, \quad m = \frac{L_z}{\hbar} \text{ oz. } L_z = m\hbar$$

Ker  $\phi + 2\pi$  pomeni enako kot  $\phi$ , mora biti  $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$ :

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}; \quad L_z = m\hbar, m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

kjer je  $m$  **kvantno število projekcije vrtilne količine na z os**.

## Lastne funkcije in lastne vrednosti $\vec{L}^2$

Očitno povezane z rotacijsko energijo, kajti:  $E_{rot} = \frac{\vec{F}^2}{2J} \rightarrow \frac{\vec{L}^2}{2J}$

Označimo lastne funkcije s  $Y(\theta, \phi)$ , po separaciji s produktnim nastavkom dobimo:

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = A_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}; \quad m \in \mathbb{Z}, |m| \leq l, l = 0, 1, 2, \dots$$

Dobili smo **Krogelne harmonike**, kjer so  $P_l^m(\cos \theta)$  legendrovi polinomi,  $m$  kvantno število projekcije tirne vrtilne količine in  $l$  kvantno število tirne vrtilne količine.

Lastne vrednosti so:

$$\begin{aligned} \vec{L}^2 &= \hbar^2 l(l+1); \quad l = 0, 1, 2, \dots \\ L_z &= m\hbar; \quad |m| \leq l \end{aligned}$$

Lastne vrednosti za kvadrat vrtilne količine (in bomo videli tudi za energijo) so degenerirane, ker vsakemu številu  $l$  ustreza  $2l + 1$  različnih vrednosti  $m$ .

### Ortogonalnost sferičnih harmonikov

$$\int Y_{l'm'}^* Y_{lm} d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l'm'}^* Y_{lm} \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{l,l'} \delta_{m,m'}$$

### Rotacijska energija rotatorja

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2J}; \quad J = \frac{1}{2} m a^2 = \mu a^2 \quad z \Rightarrow E_{rot} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2J}$$

## Enoelektronski atom (Zlasti $H = p + e^-$ )

Schrödingerju se je nerelativističen opis posrečila. Pomembno, ker je H atom edini atomski sistem, ki dopušča eksaktno rešitev.

### Osnovni privzetki:

- En sam  $e^-$  v Coulombskem potencialu jedra z nabojem  $+Ze_0$
- Atom obravnavamo kot dvodelčni sistem (jedro +  $e^-$ ) z mirujočim težiščem  
To je ekvivalentno obravnavi enodelčnega sistema z reducirano maso.  $\mu \approx m_e$  ampak so nase meritve vseeno dovolj dobre, da to razliko zaznamo zato res uporabljamo  $\mu$ .
- Potencialna energija sistema je:

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Vrtilna količina se ohranja, ker imamo  $e^-$  v centralnem potencialu (kot Zemlja –Luna recimo). Za tirno vrtilno količino lahko napišemo:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}; \quad \vec{p} = m \left( \frac{d\vec{r}}{dt} \right)$$

»Trajektorija«  $e^-$  lezi v ravnini, pravokotni na  $\vec{L}$  (Glej sliko)

$$p_r = \mu \frac{dr}{dt} \quad p_\perp = \mu r \frac{d\phi}{dt} \quad L = rp \sin \phi = rp_\perp$$

Kinetična energija elektrona je torej:

$$\frac{\vec{p}^2}{2\mu} = \frac{\vec{p}_r^2 + \vec{p}_\perp^2}{2\mu} = \frac{\vec{p}_r^2}{2\mu} + \frac{\vec{L}^2}{2\mu r^2}$$

Oz. kvantno:

$$\hat{T} = \frac{1}{2\mu} (\vec{p}_r^2 + \vec{p}_\perp^2) = \frac{1}{2\mu} \left( \vec{p}_r^2 + \frac{\vec{L}^2}{r^2} \right)$$

Torej rešujemo SSE v krogelnih koordinatah:

$$\left[ \frac{1}{2\mu} \left( \vec{p}_r^2 + \frac{\vec{L}^2}{r^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \psi(r, \theta, \phi) = E\psi(r, \theta, \phi)$$

Spet naredimo separacijo s produktnim nastavkom:  $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi)$ . Dobimo:

$$\frac{1}{2\mu} \vec{p}_r^2 R(r) - \frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R(r) + \frac{1}{2\mu r^2} \frac{R(r)}{Y(\theta, \phi)} \vec{L}^2 Y(\theta, \phi) = E R(r)$$

$Y(\theta, \phi)$  nastopa le v zadnjem členu na levi in je očitno konstanten, če vse skupaj velja za poljuben  $r$ .

Torej  $Y = Y_{lm}(\theta, \phi)$  kajti, dobimo kar že vemo:

$$\vec{L}^2 Y_{lm}(\theta, \phi) = \hbar^2 l(l+1) Y_{lm}(\theta, \phi); \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

Rabimo se  $R(r)$ .  $\vec{p}_r^2$  prevedemo v sferične koordinate in dobimo:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left[ V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \right] R = ER$$

Kjer je  $V(r) < 0$  drugi člen pa zglada kot nekakšna centrifugalna potencialna energija, v resnici pa izvira iz gibanja pravokotno na  $\vec{r}$ , torej je to kinetična energija.

Najprej poskusimo najti sferično simetrično rešitev, torej:

$$l = 0, m = 0 \quad Y_{00}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

Torej imamo enačbo:

$$\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( R'' + \frac{2}{r} R' \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R = ER \quad (*)$$

Hočemo  $\lim_{r \rightarrow \infty} R(r) = 0$  zaradi normalizabilnosti, zato poskusimo kar z:

$$R(r) = Ae^{-\frac{r}{a}}$$

Konstanta  $a$  postavi radialno skalo v problem H atoma oz. v celo atomsko fiziko

$$R' = -\frac{A}{a} e^{-\frac{r}{a}} = -\frac{R}{a} \quad R'' = \frac{A}{a^2} e^{-\frac{r}{a}} = \frac{R}{a^2}$$

$$\Rightarrow -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \frac{1}{a^2} - \frac{2}{ar} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} = E$$

To velja za vse  $r$ , ce je koeficient pred  $1/r$  enak nič:

$$\frac{\hbar^2}{\mu a} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} = 0$$

Od tod dobimo:

$$a = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{Ze^2 \mu} = \frac{m_e r_B}{\mu Z}$$

$m_e/\mu$  je praktično 1, razen če potrebujemo res veliko natančnost. Za vodik je torej  $a \approx r_B$ .

*Lastna energija*

$$E = -\frac{\mu}{m_e} Z^2 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{m_e}{2\hbar^2} = -\frac{\mu}{m_e} Z^2 E_0; \quad E_0 = 13.6 \text{ eV}$$

Po podobnem postopku dobimo se neizotropne rešitve  $l \neq 0$ . Ugotovimo:

$$E_{nl} = -\frac{\mu}{m_e} Z^2 \frac{E_0}{n^2}; \quad \forall l$$

Torej je neodvisno od  $l$

*Valovna funkcija H –atoma*

Celotna valovna funkcija za H-atom ima torej obliko:

$$\Psi_{nlm}(\vec{r}, t) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$$

Ta valovna funkcija je normirana in ortogonalna:

$$\iiint \psi_{n'l'm'}^* \psi_{nlm} dV = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

Tudi radialni del sam je ortonormiran:

$$\int R_{n'l'}^* R_{nl} r^2 dr = \delta_{nn'}$$

*Degeneracija*

Nismo utemljevali ampak iz konstrukcije diferencialne enačbe za  $F(\rho)$  lahko prikažemo, da morajo rešitve zadoščati:

$$0 \leq l \leq n - 1; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$|m| \leq l$$

Degeneracija pri danem  $n$  je:  $\sum_{l=0}^{n-1} (2l + 1) = n^2$  (kasneje bomo videli, da je  $2n^2$ )

## Energijski nivoji (GLEJ SLIKO)

### Sevalni spekter vodika

Ena eksperimentalna potrditev lastnih energij in ionizacijske energije. Merimo lahko sevalne prehode ko elektron iz višjega vzbujenega stanja preide v nižje in odvečno energijo odda v obliki fotona.

$$\frac{hc}{\lambda} = E_{n'} - E_n = E_0 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{n'^2} \right)$$

Mamo več serij vodikovih črt:

- **Laymanove črte (serija)** (prehodi iz višjih v osnovno)  $\rightarrow$  v UV
- **Balmerjeva serija** (prehodi iz višjih v prvo vzbujeno)  $\rightarrow$  v vidnem
- **Paschenova serija** (prehodi iz višjih v drugo vzbujeno)  $\rightarrow$  v IR

Vedno se pri prehodu zamenja  $l$ . Velja  $\Delta l = \pm 1$ . Poleg tega velja se  $\Delta m = 0, \pm 1$ . To so **izbirna pravila** (več kasneje).

## Atom v magnetnem polju

### (Tirni) magnetni moment

Predstavljamo si lahko kot »tokovno zanko«  $\mu = IS$  kjer je naboj  $e^-$  razmazan po  $2\pi r$  torej imamo dolžinsko gostoto naboja  $-\frac{|e|}{2\pi r}$ . Tako lahko zapišemo tok kot  $I = -\frac{|e|v}{2\pi r}$ . In magnetni moment kot:

$$\mu = \frac{|e|v}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{|e|m_e v r}{2m_e} = \frac{|e|\Gamma}{2m_e} \Rightarrow \vec{\mu} = -\frac{|e|\vec{\Gamma}}{2m_e}$$

**Kvantno postane operator magnetnega dipolnega momenta:**

$$\vec{\hat{\mu}} = -\frac{|e|\hbar}{2m_e} \vec{\hat{L}} = -\frac{1}{\hbar} \mu_B \vec{\hat{L}}$$

kjer je  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ eV/T}$  **Bohrov magneton**. Za bodoče primerne napišemo se z **giromagnetnim razmerjem**  $g_l$ :

$$\vec{\hat{\mu}} = -\frac{1}{\hbar} g_l \mu_B \vec{\hat{L}}$$

$$\hat{\mu}_z = -\frac{1}{\hbar} g_l \mu_B \hat{L}_z$$

### Pričakovane vrednosti

$$\langle \mu \rangle = g_l \sqrt{l(l+1)} \mu_B \quad \langle \mu_z \rangle = g_l m_l \mu_B; \quad |m_l| \leq l$$

### Magnetni dipol v magnetnem polju

Zaradi navora začne magnetni moment oz  $\vec{\Gamma}$  precesirati okoli  $\vec{\omega}$  z **Lamorjevo** frekvenco:

$$\nu_L = \frac{eB}{4\pi m_e}$$

## Energija

Energija magnetnega momenta je  $E_{mag} = -\mu_z B$ . Tudi kvantno:

$$\hat{H}_{mag} = -\hat{\mu}_z B = \frac{\mu_B B}{\hbar} \hat{L}_z; \quad \hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{H}_{mag}$$

Lastna stanja pri  $\vec{B} = 0$  operatorja  $\hat{H}$  so  $\psi_{nlm_l}$  so že lastna stanja  $\hat{L}_z$ . Torej je:

$$E_{mag} = m_l g_l \mu_B B$$

Magnetno polje delno **odpravi degeneracijo**, kajti lastne energije so zdaj odvisne ne le od  $n$  ampak tudi od  $m_l$ .

**Zeemanov pojav:** Prej degenerirana stanja se v zunanjem magnetnem polju razcepijo. Pričakovali bi, da se razcepi na  $2(n-1) + 1$  nivojev in da se stanje z  $n = 1$  **ne** razcepi.

## Spin elektrona

**Stern, Gerlach:** pokazala, da se tudi osnovno stanje vodika  $n = 1, l = 0$  razcepi na **dve**

Atome srebra sta poslala skozi nehomogeno magnetno polje (to je bistveno) in videla, da se en curek razcepi na **2** delna curka. Pričakovala sta pa  $(2l + 1)$ , ce naj bi bil  $\mu_z = g_l m_l \mu_B$ . Pri  $l = 0$  sta namerila:

$$\mu_z \approx \pm \mu_B$$

To ni moglo ustrezati tirnemu magnetnemu momentu in ne tirni vrtilni količini. **Obstaja se neka druga vrtilna količina** → **Spinski magnetni moment in spin**

### Tirna vrtilna količina

$$\langle \vec{L}^2 \rangle = \hbar^2 l(l+1) \quad \langle L_z \rangle = m_l \hbar, \quad |m_l| \leq l$$

### Spinska vrtilna količina

$$\langle \vec{S}^2 \rangle = \hbar^2 s(s+1) \quad \langle S_z \rangle = m_s \hbar \quad s = \frac{1}{2}, m_s = \pm \frac{1}{2}$$

Spet velja, da če določimo  $S_z$  sta  $S_x$  in  $S_y$  popolnoma nedoločena.

Celotna valovna funkcija vodikovega atoma je torej:

$$\Psi_{nlm_l m_s}(\vec{r}, t) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{m_s} e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}}$$

kjer je  $\chi_{m_s}$  **lastna funkcija operatorja spina:**

$$\vec{S}^2 \chi_{m_s} = \hbar^2 s(s+1) \chi_{m_s} = \frac{3}{4} \hbar^2 \chi_{m_s} \quad \hat{S}_z \chi_{m_s} = m_s \hbar \chi_{m_s} = \pm \frac{1}{2} \hbar \chi_{m_s}$$

## Degeneracija

Ne lepem so drugače populirani energijski nivoji! **Degeneracija:**

$$2 \sum_{l=1}^{n-1} (2l+1) = 2n^2$$

Nauk:

- Poleg  $\vec{L}$  obstaja tudi  $\vec{S}$ , ki je prav tako kvantizirana
- Tako  $\vec{L}$  kot tudi  $\vec{S}$  pripadajo ustrezni magnetni momenti z ustreznimi giromagnetnimi razmerji

$$\vec{\mu}_l = -g_l \mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar}; \quad g_l = 1$$
$$\vec{\mu}_s = -g_s \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}; \quad g_s = 2$$

O tem zakaj je  $g_s = 2$  nimamo pojma. Potrebovali bi relativistično obravnavo.

### Seštevanje vrtilnih količin

Celotno vrtilno količino zapišemo kot:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Za vektorje velja:  $|\vec{L}| - |\vec{S}| \leq |\vec{J}| \leq |\vec{L}| + |\vec{S}|$  Tudi za  $\vec{J}$  bi radi imeli kvantizirane vrednosti in ustrežna kvantna števila, tako da bo:

$$|\vec{J}|^2 = \hbar^2 j(j+1) \quad J_z = m_j \hbar$$

Za tretje komponente je očitno:

$$J_z = L_z + S_z \Rightarrow m_j = m_l + m_s$$

Dovoljene vrednosti  $j$  se pa spreminjajo  $l$ . Če je  $l = 0$  imamo situacijo:

$$j = \frac{1}{2}, \quad m_j = \pm \frac{1}{2}$$

Če pa  $l \neq 0$ , pa imamo, ker je  $s = \frac{1}{2}$  lahko le:

$$j = l \pm \frac{1}{2}$$

Organizacija energijskih nivojev in spektroskopske oznake

$$n = 1, 2, \dots$$

$$l = 0, 1, \dots, n-1$$

$$j = l \pm \frac{1}{2} \quad \text{za } l = 0, \quad j = \frac{1}{2}$$

$$|m_j| \leq j$$

**Degeneracija:**  $2n^2$

$$n^{2s+1} X_j$$

kjer je  $X$ , s, p, d, f glede na  $l = 0, 1, 2, 3$

Seštevanje poljubnih vrtilnih količin

$$|l_1 - l_2| \leq l \leq |l_1 + l_2|$$
$$m_1 + m_2 = m$$



## Sklopitev spin-tir (LS sklopitev)

To je **relativistični** efekt! (Spomni se na natrijev dublet) Zaradi tega efekta stanja z istim  $n$  in  $l$ , toda različnim  $j$  dobijo malenkost drugačne energije (deloma odpravimo degeneracijo po  $n$ ). Osnovno idejo dobimo iz Bohrove slike.

Če naredimo transformacijo v sistem elektrona kroži okoli njega proton, ki kot tokovna zanka generira neko magnetno polje. To ni nobeno zunanje polje. Spin interagira z tem magnetnim poljem. Največja interakcijska energija, ko sta  $\vec{\mu}$  in  $\vec{B}$  antiparalelna.

Izpeljava energijskega prispevka

Iz formul za Lorentzeve transformacije električnega in magnetnega polja dobimo:

$$\vec{B}_{int} = -\frac{\vec{v} \times \vec{E}}{c^2} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{m_e \vec{r} \times \vec{v}}{m_e c^2 r^3} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{L}}{m_e c^2 r^3} \quad B_{int} \approx 0.1 \text{ do } 1 T$$

Spinski magnetni moment interagira s tem poljem:

$$E_{ls} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B}_{int} = \left(\frac{g_s \mu_B}{\hbar} \vec{S}\right) \cdot \left(\frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2 r^3} \vec{L}\right) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{m_e^2 c^2 r^3}$$

To potem transformiramo v laboratorijski sistem. Dobimo se Thomasovo polovičko. Torej je prispevek:

$$E_{ls} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{2m_e^2 c^2 r^3}$$

$\vec{L}$  in  $\vec{S}$  torej ne moreta poljubno precesirati, ker sta sklopljena.

Degeneriranja stanja z različnimi  $j$  se razcepijo. Govorimo o **Fini strukturi**.

*Konstanta fine strukture*

Primerna brez dimenzijska količina, ki meri relativno velikost taksnih efektov je **konstanta fine strukture**:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar c} \approx \frac{1}{137}$$

Operator energije LS in pričakovana vrednost:

$$\hat{E}_{ls} = \frac{Z\alpha\hbar}{2m_e^2 c^2} \frac{\vec{L} \cdot \vec{S}}{r^3} = \frac{Z\alpha\hbar}{4m_e^2 c^2} \frac{\vec{j}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2}{r^3}$$

Torej dobimo:

$$\langle E_{ls} \rangle = \frac{Z^4 \alpha^2}{n^3} E_0 \frac{j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)}{l(l+1)(2l+1)}$$

## Relativističen popravek h kinetični energiji

Namesto s  $T = \frac{p^2}{2m}$  bi morali delati z relativističnim popravkom, če želimo isto natančnost kot ob upoštevanju sklopitve  $LS$

$$T = \sqrt{m_e^2 c^4 + p^2 c^2} - m_e c^2 = m_e c^2 \left( 1 + \frac{p^2}{m_e^2 c^2} \right)^{\frac{1}{2}} - m_e c^2$$

Za to uporabimo Taylorjev razvoj:

$$= \frac{p^2}{2m_e} - \frac{p^4}{8m_e^3 c^2} + \dots$$

Drugi člen predstavlja relativistični popravek kinetične energije.

$$\langle T_{rel} \rangle = -\frac{Z^4 \alpha^4}{n^3} m_e c^2 \left( \frac{1}{2l+1} - \frac{3}{8n} \right)$$

Tako dobimo skupen premik nivojev ob upoštevanju fine strukture oz. obeh relativističnih popravkov

$$\langle E_{ls} \rangle + \langle T_{rel} \rangle = -\frac{Z^4 \alpha^4}{2n^3} m_e c^2 \left( \frac{2}{2j+1} - \frac{3}{4n} \right)$$

Tako je energija nivoja:

$$E_{nj} = E_n - \frac{Z^4 \alpha^2}{n^3} E_0 \left( \frac{2}{2j+1} - \frac{3}{4n} \right)$$

Razcepi se z naraščanjem  $n$  in  $j$  manjšajo.

## Zeemanov pojav (atom v zunanem magnetnem polju)

Ce damo atom v magnetno polje, bo njegov  $\vec{\mu}$  interagiral z  $\vec{B}$

$$E_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

$\vec{\mu}$  ima dva prispevka (od tirne in spinske vrtilne količine):

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s = -\frac{\mu_B}{\hbar} (g_l \vec{L} + g_s \vec{S}) = -\frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S})$$
$$\langle E_{mag} \rangle = -\langle \mu_z \rangle B$$

kjer je kvantizacijska os  $\parallel \vec{B}$ .

### Močno polje (Paschen-Backov pojav)

Ker je zunanje polje močno lahko spin-tir sklopitev zanemarimo (pomeni da sta  $\vec{L}$  in  $\vec{S}$  razklopljena in precesirata z Larmorjevo frekvenco okoli  $\vec{B}$ ). Relevantni projekciji vrtilne količine sta:

$$\langle L_z \rangle = m_l \hbar \quad \langle S_z \rangle = m_s \hbar$$

Torej dobimo energijo:

$$\langle E_{mag} \rangle = \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) = \mu_B(m_l + 2m_s)$$

To pomeni, da danima  $n$  in  $l$  ustreza  $2(2l + 1)$  magnetnih podstanj.

### Šibko polje

Tu je  $E_{mag}$  primerljiv z energijo LS sklopitve ali pa celo manjši. Uporabim kvantna števila  $j$  in  $m_j$ .

Problem rata pri izpeljavi, ker bi potrebovali projekcijo magnetnega dipolnega momenta na os  $z$ , ki je pa sedaj zaradi dela  $\vec{\mu}_s$  pod drugim kotom kot  $\vec{J}$  glede na os  $z$ . Po izpeljavi dobimo:

$$\langle \mu_z \rangle = -g\mu_B \frac{\langle J_z \rangle}{\hbar}; \quad g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

kjer je  $g$  **Landéjevo giromagnetno razmerje**.

Ta formula nadomesti našo prvotno formulo za  $\langle \mu_z \rangle$ , preden smo vedeli kaj o spinu in LS sklopitvi. Res dobimo  $g_l = 1$  ce postavimo » $S = 0$ « in si mislimo, da sta  $\vec{L}$  in  $\vec{J}$  identični. Ce postavimo  $l = 0, j = 1/2$  in  $s = 1/2$  pa dobimo  $g_s = 2$ . Torej lahko posplošimo na **VES** vektor:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = -\frac{g\mu_B}{\hbar} \langle \vec{J} \rangle$$

To lahko, ker je opazljivi vektor magnetnega dipolnega momenta sorazmeren s celotno vrtilno količini, edini vektor, ki karakterizira stanje atoma. Energijo dobimo potem:

$$\langle E_{mag} \rangle = -\langle \mu_z \rangle B = g\mu_B B \frac{\langle J_z \rangle}{\hbar} = g\mu_B B m_j$$

### Sevanje atomov

Doslej smo obravnavali lastna stanja energije kot strogo stacionarna:

$$|\Psi_n(x, t)|^2 = |\psi_n(x)|^2 = \text{neodvisno od } t$$

Načeloma atom v taksnem stanju  $\infty$  dolgo. V resnici: **motnje, trki** (tudi od drugih  $e^-$  v atomu), **končna razsežnost jedra, trki v plinih,...**

Pri opisu sevanja se omejimo le na dve stanji. Začetno (2) z višjo energijo in končno stanje (1) z nižjo. Imamo valovni funkciji:

$$\Psi_1(\vec{r}, t) = \psi_1(\vec{r}) e^{-\frac{iE_1 t}{\hbar}} \quad \Psi_2(\vec{r}, t) = \psi_2(\vec{r}) e^{-\frac{iE_2 t}{\hbar}}$$

Trenutna valovna funkcija ima torej obliko:

$$\psi_\alpha = \begin{cases} \psi_2; & t \leq 0 \\ \psi_1; & t \gg \tau \end{cases} = C_1(t)\psi_1 + C_2(t)\psi_2$$

V splošnem sta  $C_1, C_2 \in \mathbb{C}$  ampak poenostavimo in recimo  $C_1, C_2 \in \mathbb{R}$  in velja  $C_1^2 + C_2^2 = 1$

Poglej izpeljavo v zvezku (glavna trika, da  $\vec{p}_e$  operator v kvantni in da kvantno dipol ne oddaja energije zvezno). Prebijemo se do:

$$\langle \vec{p}_{e\alpha} \rangle = 2C_1 C_2 \vec{p}_e^{(12)} \cos\left(\frac{(E_2 - E_1)t}{\hbar}\right)$$

### Diagonalna člena

Sode funkcije  $\Psi^* \Psi$  pomnožene z lihimi  $x, y, z$  in integrirane na simetričnih intervalih  $(-\infty, \infty)$  so 0. To pojasni zakaj atom, ki vztraja v enem od svojih lastnih stanj, ne seva.

Kvantno dipol ne oddaja energije zvezno. Navedemo lahko le verjetnost za prehod na časovno enoto. Vzamemo izraz za energijski tok, ki ga seva dipol (klasično):

$$P = \frac{\omega^4 \vec{p}_{e0}^2}{12\pi\epsilon_0 c^3} = -\frac{dE}{dt}$$

Opazujemo toliko časa, da je večina atomov že v končnem stanju in le malo v začetnem:  $C_1 \approx 1$  in  $C_2 = \sqrt{1 - C_1^2} \ll 1$ :

$$-\frac{d}{dt} \langle E_\alpha \rangle = -(E_2 - E_1) \frac{dC_2^2}{dt} = -\hbar\omega_{12} \frac{dC_2^2}{dt}$$

V enačbo za  $P$  vstavimo  $\omega_{12}$  namesto  $\omega$  in  $2C_1 C_2 \vec{p}_e^{(12)}$  namesto  $\vec{p}_{e0}$  ter postavimo  $C_1 = 1$ . Dobimo:

$$\frac{dC_2^2}{dt} = -\frac{\omega_{12}^3 (\vec{p}_e^{(12)})^2}{3\pi\epsilon_0 c^3 \hbar} C_2^2 \Rightarrow C_2^2(t) = C_2^2(0) e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Tako smo dobili **verjetnost za dipolni prehod na časovno enoto**:

$$\frac{1}{\tau_{12}} = \frac{\omega_{12}^3 (\vec{p}_e^{(12)})^2}{3\pi\epsilon_0 c^3 \hbar} \propto \omega_{12}^3 \propto \vec{p}_e^{(12)2}$$

### Izbirna pravila (selection rules)

Za izračun  $1/\tau$  je bil odločilen »matrični element« električnega dipolnega momenta med dvema stanjema.

Prehodi za katere je matrični element enak 0 so prepovedani. Pri tistih, kjer pa je različen od 0 so pa dovoljeni.

### Neskončna potencialna jama

$$\langle p \rangle_{mn} = -e_0 \int_{-a}^a \psi_m(x) x \psi_n(x) dx \propto \int_{-a}^a \left\{ \begin{matrix} liha \\ soda \end{matrix} \right\} x \left\{ \begin{matrix} liha \\ soda \end{matrix} \right\} dx$$

To bo različno od nič le ob sodem integrandu torej:

$$\Delta n = liho$$

## Vodikov atom

Izbirno pravilo za  $m_l$  dobimo iz matricnega elementa kotnega dela, kjer nastopata  $e^{im_l'\phi}$  in  $e^{im_l\phi}$ . Izračunamo za vsako komponento posamezno in ugotovimo, da če naj bo vsaj ena od komponent neničelna, mora biti:

$$\Delta m_l = 0, \pm 1$$

Izbirno pravilo za  $l$  izpeljemo na podlagi simetrijskih argumentov. Valovne funkcije imajo namreč določeno **Parnost**:

- **Soda parnost:**  $\psi(-\vec{r}) = \psi(\vec{r})$
- **Liha parnost:**  $\psi(-\vec{r}) = -\psi(\vec{r})$

Atomske valovne funkcije imajo določeno parnost, ker je  $\hat{H}$  neobčutljiv na zrcaljenje prostora.  **$\psi_1$  in  $\psi_2$  morata imeti različno parnost, če naj bo matrični element neničelen.**

Krogelne funkcije  $Y_{lm}$  imajo sodo parnost za sode  $l$  in liho za lihe  $l$  iz tega sledi:

$$\Delta l = \pm 1$$

Matrični element nima veze s spinom. Za  $n$  pa ni izbirnega pravila, ker je:

$$\int_0^\infty R_{n'l}(r)rR_{nl}r^2 dr \neq 0, \quad \forall n, n'$$

## Rotator

$$\Delta l = \pm 1$$

## LHO

$$\Delta n = \pm 1$$

## Spin fotona

Ta pri prehodu  $e^-$  z višjega v nižje stanje **odnese vrtilno količino**. Očitno moramo pripisati fotonu vrtilno količino »ena«.

Nima (je ne more imeti) tirne vrtilne količine. Ima le lastno/spinsko, ki ji rečemo kar cela.

### Spin fotona je 1 ( $S = 1$ )

Obstajajo torej 3 podstanja  $m_s = 0, \pm 1$

- $m_s = -1$ : levo krožno polarizirani fotoni
- $m_s = 1$ : desno krožno polarizirani fotoni  
(Eliptično ali linearno polarizirani: superpozicija zgornjih dveh)
- $m_s = 0$ : longitudinalno polarizirani (t.i. virtualni fotoni)

## Širina spektralnih črt

Energija stanj, ki smo jih imeli za stacionarna, ni popolnoma ostro določena. Atom seva spontano.

Po Heisenbergu:

$$E_{1/2} \tau \approx \hbar$$

Izpeljemo lahko, da je **naravna širina spektralne črte**:

$$E_{1/2} = \frac{\hbar}{\tau}$$

V resnici se črte dosti bolj razširijo, kot to kaže naravna širina zaradi Dopplerjevega pojava in Trki med atomi.

### Doppler

Ko merimo svetlobo, ki prihaja iz gibajočega se atoma (ki seva) izmerimo premik v frekvenci.

$$\delta\omega_D \approx \frac{1}{c} \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \omega_0$$

Velikostni red je okoli 1000x več kot je naravna širina.

### Trki med atomi

$$\delta\omega_c = \frac{1}{\tau_c} = 2 \sqrt{\frac{2\pi}{mk_B T}} (2r)^2 p$$

kjer je p tlak.

## Večelektronski Atomi

Obravnavanje atomov v Schrödingerjevi teoriji postane bistveno zahtevnejša ko imamo opravka z  $\geq 2$  elektrona. Začnemo z  $Z = 2$ . (Glej sliko) Potencial zapišemo kot:

$$V = -\frac{2e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{2e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

privlak obeh elektronov k jedru in odboj med njima. Dvoelektronska valovna funkcija  $\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  mora zadoščati SSE:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) \psi + V\psi = E\psi$$

Zadeve si lahko olajšamo z **Independent particle model** tako da gledamo odboj med elektronoma kot nek popravek in obravnavamo vsak elektron posamično. Ta model lahko celo malo izboljšamo tako, da si mislimo, da ostalih  $Z - 1$  elektronov senci jedro izbranemu elektronu. Torej:

$$V_c = \begin{cases} -\frac{Ze_0^2}{4\pi\epsilon_0 r}; & r \rightarrow 0 \\ -\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r}; & r \rightarrow \infty \end{cases} = -\frac{e_0^2}{4\pi\epsilon_0 r} Z_{eff}(r)$$

Zdaj sta elektrona razklopljena in lahko vsakega opišemo z svojo SSE. Rešitev bo kar produktna valovna funkcija:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_1(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2)$$

Vsaka od enodelčnih valovnih funkcij ima obliko:

$$\psi_{nlm_l m_s}(\vec{r}) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \phi) \chi_{m_s}$$

Temu pravimo **spinska orbitala**. Zaradi drugačnega potenciala te ne bodo enake vodikovemu atomu.

### Paulijevo izključitveno načelo

V izbranem enoodelčnem stanju, je lahko en sam elektron. Oz. **Posamezni elektroni morajo biti v enodelčnih stanjih, ki se med seboj razlikujejo vsaj po enem kvantnem številu.**

V kvantni mehaniki so delci nerazločljivi. Zaradi te lastnosti pa morajo imeti valovne funkcije določeno simetrijo. Za delce s polstevlskim spinom (Fermioni) mora biti valovna funkcija **antisimetrična** na zamenjavo dveh delcev:

$$\psi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

Takoj je očitno, da produktna valovna funkcija ne bo res dobra. Dobra bi bila:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = A[\psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) - \psi_1(\vec{r}_2)\psi_2(\vec{r}_1)]$$

Ta pa je antisimetrična. Vidna je tudi Paulijeva prepoved. V primeru  $\psi_1 = \psi_2$  dobimo  $\psi = 0$ . Taksno stanje pa ne obstaja. Posplošitev tega za večje Z je **Slaterjeva determinanta**.

### Zakaj pride 4s orbitala pred 3d?

Naboj jedra z višje  $l$  je bolj senčen

### Vrtilna količina atomov

Skupna vrtilna količina elektronov v atomu je vektorska vsota vrtilnih količin posameznih elektronov.

### Ortohelij in parahelij

Ce ima atom helija skupen spin  $S = 0$  je to parahelij (spina elektronov ravno obratna). Ce ima skupen spin  $S = 1$  je to ortohelij (spina elektronov v isto smer).

Ce sta oba elektrona v osnovnem stanju imata lahko zaradi Paulijevi prepovedi samo skupno  $S = 0$ . Ce pa enega vzbudimo pa lahko dobimo to kar je prej omenjeno.

### Sevanje/spektri atomov

Zaradi raznovrstnih možnih kombinacij  $L, S, J$  so spektri atomov zelo zapleteni, razen pri alkalnih atomih, ki imajo en zunanji elektron. Ti imajo sredico zaključenih podlupin, ki jo lahko opišemo kot sistem v stanju z ničelno tirno in spinsko vrtilno količino (torej z oznako  $^1S$ ). Kot nekakšen kvazi-enoelektronski atom.

### Rentgenski spektri

Pri prehodih, v katerih so udeleženi  $e^-$  iz **notranjih** lupin, so energijske razlike bistveno večje in valovna dolžina izsevanih fotonov je tipično v UV ali celo v rentgenskem področju. Tipično je možno:

- Elektron zbijemo (z nekim drugim elektronom) ampak ostane vezan, le v višji lupini. Izseva foton (tipično optični prehod), ko pade nazaj na nižjo.
- Elektron izbijemo cisto ven iz atoma iz ene od globokih lupin. Ko nastalo vrzel zapolni nek elektron iz ene od višjih lupin izseva foton z ogromno energije. Tipično rentgensko.

To je tisto, kar nam da špice na zvezni del rentgenskega spektra (karakteristični vrhovi, naloženi na zvezni del spektra, ki ga povzroča zavorno sevanje).

Črtam, ki ustrezajo prehodom iz višjih na mesto verzeli, ki je v osnovnem stanju imenujemo  $K$  crte. Podobno, če je vrzel v prvem vzbujenem stanju so črte  $L$  crte.

#### Moseleyjev približek

Pri črti  $K_\alpha$ , tisti elektron na  $1s$ , ki caka da se k njemu naseli nov »sosed« z lupine  $2s$ , senci jedro. Torej elektron iz  $2s$  vidi le  $+(Z - 1)e_0$  naboj jedra. Torej:

$$\lambda_{K_\alpha} = \frac{4hc}{3(Z - 1)^2|E_1|}$$